RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 26 aprile 1908.

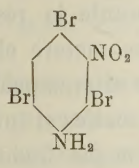
Presidenza del Socio anziano E. Monaci.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Azione del bromo e dell'ipobromito sodico sopra la metanitroanilina e sopra alcune metanitroaniline alogeno-sostituite.* Nota del Socio G. Körner e del dott. A. Contardi.

Bromurazione parziale della metanitroanilina.

Era conosciuto già da tempo che trattando la metanitroanilina in soluzione cloridrica con bromo, si ottiene la tribromo metanitroanilina:

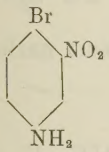


fondentesi a 102°,5 (1); noi abbiamo voluto riprendere lo studio di tale bromurazione per vedere se ci fosse stato possibile di ottenere nuovi derivati mono- e bisostituiti della metanitroanilina, e stabilire dai risultati ottenuti, in quale ordine i tre atomi di idrogeno della metanitroanilina sostituibili direttamente dall'alogeno, sono spostati dall'alogeno stesso.

A tale scopo, come primo esperimento, abbiamo bromurata la metanitroanilina (gr. 34), sciolta in cloroformio puro (gr. 250), trattandola con una soluzione cloroformica di bromo, impiegato quest'ultimo nelle proporzioni di una molecola per una molecola di anilina (gr. 16). Si procurò che la rea-

(1) Körner, Gazz. Chim., IV, pag. 402. Vaubel, Iurnal fur. pracht. Chemie (2), 49, pag. 544.

zione avvenisse, per quanto era possibile, in tutti i punti della massa contemporaneamente, versando d'un sol colpo la soluzione del bromo in quella dell'anilina. Evaporato quindi tutto il solvente, la massa venne trattata con acido cloridrico diluito (1 : 1) per separare la metanitroanilina non bromurata; la soluzione cloridrica, diluita con molta acqua, separò la massima parte del prodotto bromurato. La massa così ottenuta venne sottoposta a cristallizzazione frazionata da alcool. Come prodotto principale, si ottenne la già nota tribromometanitroanilina fondentesi a 102°,5; nelle acque madri alcooliche si riscontrò la già nota metanitroparabromoanilina:



fondentesi a 132° (1), insieme con una quantità assai piccola di una nuova bibromometanitroanilina fondentesi a 114°,2 della quale dimostreremo più avanti la costituzione.

A migliori risultati condusse la bromurazione della metanitroanilina fatta coll'ipobromito sodico. Si sciolsero gr. 46 di metanitroanilina in gr. 200 di acido acetico concentrato, e la soluzione tiepida venne trattata con ipobromito sodico nella quantità calcolata per introdurre un sol batomo di romo nella molecola dell'anilina impiegata (gr. 53 di bromo sciolti a freddo in una soluzione di gr. 32 di Na OH in 300 cc. di acqua).

L'introduzione dell'ipobromito venne fatta mediante un imbuto terminante all'estremità inferiore in una bolla con numerosi fori, pescante nella soluzione acetica e mantenuto durante la reazione in rapidissima rotazione per mezzo di una turbina o di un motore elettrico. Il recipiente, incominciata la reazione, venne raffreddato esternamente con acqua ghiacciata, mentre di tanto in tanto nella soluzione acetica si introducevano pezzetti di ghiaccio.

Diluito il liquido con molta acqua fredda, e raccolto il precipitato formatosi su filtro, esso venne cristallizzato da molta acqua bollente (per ogni 500 gr. di metanitroanilina bromurata circa 100 litri di acqua). Dalla soluzione acquosa, per raffreddamento, si separano sottili aghi giallo arancio, solubilissimi nell'alcool, fusibili a 103°.

Però anche dall'aspetto questo prodotto dimostra essere miscela di almeno due sostanze differenti. La separazione di questi due prodotti per cristallizzazione frazionata da alcool riesce assai difficile, stante la loro estrema solubilità. Molto più facilmente si riesce a separarle sotto forma dei rispettivi derivati acetilici. A tale scopo si sciolse la miscela nell'anidride acetica

(1) Nölting e Collin, Ber. der Chem. Ges., 17, pag. 266.

bollente, si versò il prodotto della reazione in acqua bollente; la massa bruna peciosa, separatasi, si raccolse, si lavò e si cristallizzò dall'alcool. Dalla soluzione alcoolica satura a caldo, per raffreddamento si separano sottili aghi bianchi che, ricristallizzati da nuovo alcool, si fondono a 180° e mantengono tale punto di fusione anche dopo ulteriori cristallizzazioni. Le acque madri alcooliche, convenientemente evaporate e raffreddate agitando, insieme con piccole quantità della sopracitata acetanilide fondentesi a 180°, separano un secondo prodotto fondentesi a 146°, cristallizzato in grossi prismi splendenti, quasi incolori.

Sottoposta alla determinazione di azoto la prima sostanza fusibile a 180°, si ebbe:

Sostanza impiegata	gr. 0,4024
Azoto cc. 38,2 $t = 21°$	$h° = 752$
N % trovato	11
N % calcolato per $C_6H_3Br(NO_2)(NH\,CO\,CH_3)$	10,8.

Cristallizzata da alcool per lentissima evaporazione, si presenta sotto forma di aghi sottili o prismi appartenenti al sistema monoclino (1)

$$a : b : c = 3,3702 : 1 : 1,2522 \qquad \beta = 77°,3'.$$

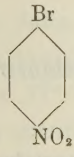
Forme osservate:

$$(100), (001), (110), (120), (101), (\bar{1}01).$$

Ha un p. sp. = 1,831.

Assi topici $\chi = 10,9615$
$\psi = 3,2525$
$\omega = 4,0727.$

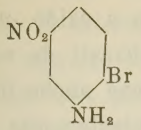
Disacetilata con acido solforico concentrato a 120°, fornisce un'anilina che, cristallizzata dall'alcool, si presenta in aghi giallo-arancio fusibili a 141°. È discretamente solubile negli ordinarî solventi organici, assai poco solubile in acqua anche bollente; non è distillabile col vapor acqueo. Se in essa si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di idrogeno si ottiene, la già nota bromonitrobenzina:



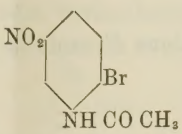
fusibile a 125°.

(1) Artini, Rendiconti del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lett., Serie II, Vol. XL. pagg. 1029-1030 (1907).

Resta quindi dimostrata per l'anilina fondentesi a 141° la formula di struttura:



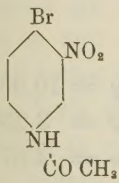
Ed alla corrispondente acetanilide fondente a 180° si dovrà assegnare la formula:



Il secondo prodotto fusibile a 146° sottoposto alla determinazione di azoto ha dato:

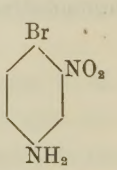
Sostanza impiegata	gr. 0,2683
Azoto cc. 25,4 $t = 21°$	$h° = 754$
N °/₀ trovato	10,98
N °/₀ calcolato per $C_6H_3BrNO_2(NHCOCH_3)$.	10,8.

Le proprietà fisiche, chimiche e le misure cristallografiche stabilirono trattarsi della acetanilide avente la costituzione:



già da tempo nota e ottenuta acetilando con anidride acetica la corrispondente anilina (1).

Noi abbiamo bromurato nel modo sopra descritto circa due chilogrammi di metanitroanilina, ma non abbiamo potuto isolare nemmeno traccie degli altri prodotti monobromurati che teoricamente sarebbero possibili.

Bromurazione della parabromometanitroanilina del Nölting 

Si sciolsero gr. 50 di parabromometanitroanilina (p. f. 132°) in gr. 800 di acido acetico glaciale, la soluzione venne raffreddata a temperatura ordi-

(1) Artini, *Della forma cristallina di alcuni nuovi composti organici.* Giornale di mineralogia, cristallografia, petrografia; vol. I, fasc. III, pag. 213.

naria, indi si introdusse l'ipobromito sodico seguendo lo stesso metodo descritto più sopra, ma avendo cura di mantenere la reazione a temperatura inferiore a 0°, il che si ottiene assai facilmente introducendo del ghiaccio nella soluzione acetica.

L'ipobromito sodico venne preparato sciogliendo gr. 37 di bromo in cc. 250 di una soluzione acquosa di soda caustica (gr. 40 di Na OH).

La soluzione acida, diluita con molta acqua, lascia deporre la miscela della nitroaniline bibromurate. Si raccolse il precipitato su filtro; si lavò e si essiccò il prodotto nel vuoto. La miscela delle aniline bibromurate, secca, venne in seguito trattata con anidride acetica bollente, ed il prodotto acetilato cristallizzato da alcool bollente frazionatamente.

Dalla soluzione alcoolica per raffreddamento, si separa da principio una piccolissima quantità di una polverina bruna, che ancora non fu da noi studiata, indi si separano lunghi aghi sottili, leggermente verdognoli, che, dopo due cristallizzazioni, si fondono costantemente a 172°. Dalle acque madri, evaporate cautamente, insieme con una piccola quantità del prodotto sopra descritto, si separa un'altra sostanza, cristallizzata in grossi prismi che rimangono per molte cristallizzazioni colorati leggermente in bruno, ma che finiscono per diventare quasi assolutamente incolori, o meglio leggermente giallognoli, ed allora si fondono a 150°. Dal benzolo bollente si separa in sottilissimi aghi bianchi splendenti, che sfioriscono all'aria perdendo il solvente di cristallizzazione, mentre nelle acque madri rimane la sostanza colorante che li inquinava.

Il primo prodotto separatosi, fusibile a 172°, sottoposto alla determinazione di azoto, ha dato:

Sostanza impiegata . . . . . gr. 0,2542
Azoto cc. 18,2 a $t = 19°$ . . . . . $h° = 751$
N °/₀ trovato 8,4
N °/₀ calcolato per $C_6 H_2 Br NO_2 (NH CO CH_3)$ 8,33.

La nuova bibromonitroacetanilide è, come dissi, poco solubile nell'alcool freddo, molto di più in quello caldo; praticamente insolubile in acqua anche bollente. Dall'etere etilacetico per lenta evaporazione si può avere in aghi piatti o lunghe lamine, non mai però cristallograficamente misurabili. Disacetilata, riscaldandola con acido solforico concentrato alla temperatura di 120°, e quindi cristallizzato il prodotto della disacetilazione dall'alcool, si ottiene una sostanza in sottili lamine giallo-chiare, che, scaldate in tubo capillare, diventano di color rosso arancio a 97°-98° e si fondono a 114°,2.

Sottoposta alla determinazione quantitativa dell'azoto la sostanza ha dato:

Sostanza impiegata . . . . . gr. 0,2318
Azoto cc. 18,9 a $t = 20$ . . . . . $h° = 750$
N °/₀ trovato 9,55
N °/₀ calcolato per $C_6 H_2 Br_2 NO_2 NH_2 = 9,45$.

Dall'etere etilacetico la nuova bibromonitroanilina si può ottenere in prismi sottili, terminati a guisa di lancia, raggruppati in fasci; presentano in questo caso un forte dicroismo, sono cioè gialli per trasparenza, rossi per incidenza. Le determinazioni cristallografiche del prof. Artini hanno dato:

Sistema monoclino classe prismatica:

$$a : b : c = 2{,}1598 : 1 : 3{,}0212 \qquad \beta = 73°{,}51'.$$

Forme osservate:

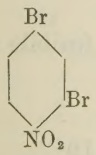
$$(100) : (001) : (011) : (\bar{1}00)$$
$$(102) \quad (\bar{1}01) \quad (121) \quad (\bar{1}23).$$

Peso specifico = 2,349.

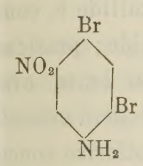
Assi topici $\chi = 5{,}873$
$\psi = 2{,}7192$
$\omega = 8{,}2154$ (1).

L'anilina fondente a 114°,2 è in tutto identica a quella che più sopra abbiamo descritta ed ottenuta per bromurazione parziale della metanitroanilina (Vedi sopra).

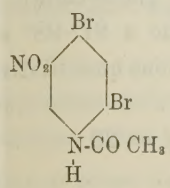
Se in essa si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, passando pel diazocomposto, si ottiene la già nota metabibromonitrobenzina fusibile a 61°,8 ed alla quale spetta la formula:



Perciò dato il punto di partenza resta dimostrato per l'anilina fusibile a 114°,2 la formula di struttura:

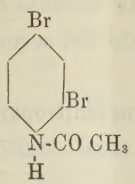


e per la corrispondente acetanilide fusibile a 172° la formula:

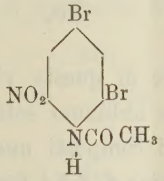


(1) Artini, loc. cit., pag. 1035.

L'acetanilide descritta, fondente a 172°, si può anche preparare assai facilmente nitrando la bibromoacetanilide:



fondente a 145°,4, in soluzione solforica. In tal caso essa si ottiene mescolata col suo isomero:



fondente a 209°.

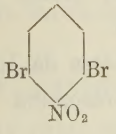
La seconda sostanza fondentesi a 150° sottoposta all'analisi quantitativa dell'azoto diede:

Sostanza impiegata	gr. 0,2116
Azoto cc. 11,3 a $t = 15°$	$h° = 748$
N % trovato	8,44
N % calcolato per $C_6 H_2 Br_2 NO_2 (NH CO CH_3)$	8,33.

Disacetilata riscaldandola a 120° con acido solforico concentrato e cristallizzando l'anilina ottenuta dall'alcool diluito, per raffreddamento della soluzione idroalcoolica, si ottengono squamette giallo-arancio o sottili aghi fusibili a 89°.

La sostanza è quasi insolubile nell'acqua anche bollente, solubilissima invece negli altri solventi organici più comuni.

Se si sostituisce in questa anilina il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene la bibromonitrobenzina.

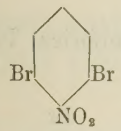


fondente a 82°.

Tale sostituzione si compie assai facilmente se si scioglie l'anilina (gr. 25) nel quintuplo peso di alcool assoluto, si aggiungono gr. 25 di acido solforico concentrato, ed indi, dopo raffreddamento, 35 cc. di nitrito di etile, e se si scalda poi a bagno-maria sotto una pressione di circa un'atmosfera. La pro-

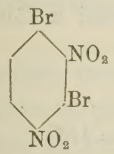
porzione secondo le quali si formano le due aniline nella bromurazione è circa del 20 % della prima, e del 80 % della seconda; se si ha però avuto cura di mantenere fredda la miscela durante la bromurazione, poichè in caso contrario diminuisce la percentuale del secondo prodotto, mentre aumenta quella del primo.

La bromurazione della metanitroparabromoanilina, eseguita nel modo descritto, fornisce un metodo assai comodo per giungere alla bibromonitrobenzina:



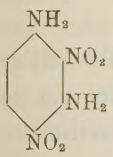
Noi ci siamo serviti anche di questa via per preparare quantità considerevoli di questo prodotto che abbiamo sottoposto poi a nitrazione ed a riduzione, ottenendo una serie di composti nuovi.

Così nitrata con acido nitrico d. 1,54 fornisce una nuova binitrobibromobenzina:



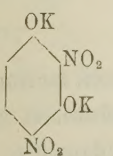
fondente a 83° e cristallizzata in lunghi aghi quasi incolori, o, a seconda della concentrazione della soluzione alcoolica, in grosse tavole giallo-verdi assai splendenti.

Questa ultima sostanza scaldata con ammoniaca alcoolica a 145°, dà la binitrofenilindeamina:



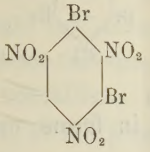
fondente a 250°, cristallizzata da alcool si separa in piccolissimi aghi splendenti, di color giallo arancio.

Trattata quest'ultima con potassa dà luogo a formazione di bromuro potassico ed a un sale della binitroresorcina

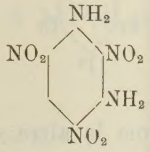


cristallizzato in splendidi aghi di color rosso-granato.

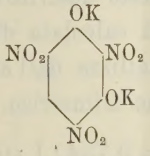
Se invece la bibromonitrobenzina fondente a 82° si nitra con un eccesso di acido nitrico o con acido nitrico e solforico, si trasforma nella trinitrobibromobenzina fondente a 135°



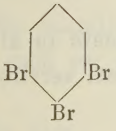
Essa, come si vede, non è altro che il bibromuro dell'acido stifnico. Per trattamento con ammoniaca alcoolica a temperatura ordinaria o meglio a 100°, elimina due atomi di bromo e si trasforma nella



fondente sopra i 250° (1); cristallizza dall'alcool in aghi sottili giallo-limone. Scaldata a sua volta con una soluzione assai diluita di potassa, dà il sale potassico dell'acido stifnico:



Dall'anilina, che si ottiene per riduzione della nitrobibromobenzina fondente a 82° con stagno ed acido cloridrico, impiegati nella quantità calcolata. Sostituendo il gruppo amidico con un atomo di bromo, abbiamo preparato la tribromobenzina:



fusibile a 87°,4 e cristallizzata in tavole incolore, appartenente al monoclino, classe prismatica:

$$a : b : c :: 1{,}5490 : 1 : 1{,}8516 \qquad \beta = 113°,7',30''.$$

Forme osservate (100) (001) (210) (110) (011) (111) ($\bar{1}11$).

Ha un peso specifico = 2,658.

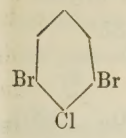
Assi topici $\chi = 6{,}9374$

$\psi = 4{,}4786$

$\omega = 4{,}2341$.

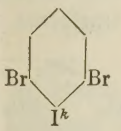
(1) Nölting e Collin, Ber. d. Chem. Ges., 17, pag. 260.

Inoltre per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di cloro si ebbe la:



fondente a 73°, che cristallizza in forme molto simili alla corrispondente tribromo.

Ed anche sostituendo il gruppo amidico con un atomo di iodio si ebbe la:



fondente a 99°,8. Anche essa, come le altre due, incolora, simile nell'abito cristallografico, ma assai meno solubile nell'alcool e più difficilmente volatile col vapore acqueo.

Finalmente venne anche preparato il derivato acetilico di questa bibromoanilina, che fino ad ora non era stato descritto. Esso si ottenne riscaldandola in soluzione acetica colla quantità calcolata di cloruro di acetile sotto pressione di circa un'atmosfera. Cristallizza dall'alcool in grossi prismi incolori, splendenti, appartenenti al sistema trimetrico, classe bipiramidale:

$$a : b : c = 0{,}734 : 1 : 0{,}392.$$

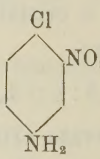
Forme osservate (100) (010) (110) (120) (011).

Peso specifico = 1,923 (16°,C.).

Assi topici $\psi = 8{,}09137$ $\chi = 5{,}93646$ $\omega = 3{,}17233$ (1).

Si fonde a 210°.

Ritorneremo però più diffusamente in altra occasione sulla descrizione di questi ultimi composti, poichè essi servirono come punti di partenza per la preparazione di altri derivati.

Bromurazione della paraclorometanitroanilina 

pf. 102°.

Se si sottopone a bromurazione, nelle identiche condizioni esposte per la bromo, la cloronitroanilina corrispondente, si ottengono due aniline bialogenate. Anche in questo caso la separazione dei due isomeri, si eseguì tra-

(1) Le determinazioni cristallografiche furono eseguite dal dott. E. Repossi.

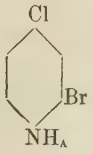
sformandoli nei derivati acetilici e sottoponendo questi ultimi a cristallizzazione frazionata dall'alcool.

Anche qui in piccolissime quantità si ha una polverina bruna che rimane indisciolta nell'alcool; per raffreddamento della soluzione alcoolica si ottiene una sostanza cristallizzata in lunghi aghi bianchi, che, ripetutamente purificata per nuove cristallizzazioni dallo stesso solvente, si fonde costantemente a 147°,4. Dalle acque madri concentrate cristallizza una sostanza in bei prismi ben sviluppati, fusibili a 110°; però, se tali prismi si cristallizzano da alcool in soluzione piuttosto diluita (1 : 4), essi si scindono in due sostanze; una è la già ricordata fusibile a 147°, l'altra, che si fonde a 135°-136° in modo costante, cristallizza in lamine incolore splendenti; da soluzioni assai concentrate, si può avere in grossi prismi leggermente giallognoli.

La prima sostanza fusibile a 147°,4, sottoposta alla determinazione di azoto, ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0,1876
Azoto cc. 15,6 $t = 20°$	$h = 754$
N °/₀ trovato	9,68
N °/₀ calcolato per $C_6 H_2 NO_2 Br Cl (NH CO CH_3)$	9,55.

Essa è in tutto identica al prodotto che si ottiene nitrando in soluzione solforica la clorobromoacetanilide:



fondente a 137°,4.

Se si disacetila scaldandola con acido solforico concentrato a 120°, si ottiene la corrispondente anilina che cristallizza dall'alcool in prismi gialli fusibili a 108°, e che diventano rossi per riscaldamento a 97°. Non sono distillabili col vapor acqueo.

La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0,1147
Azoto cc. 20,8 $t = 19°$	$h° = 757$
N °/₀ trovato	11,3
N °/₀ calcolato per $C_6 H_2 Cl Br NO_2 NH_2$.	11,13.

Le costanti cristallografiche sono le seguenti:

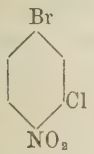
Sistema monoclino classe prismatica

$$a : b : c :: 2{,}1321 : 1 : 3{,}0222 \qquad \beta = 73°{,}17.$$

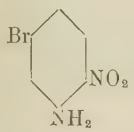
Forme osservate (100) (001) (011) (101) ($\bar{1}$01) (121).
Peso specifico = 1,739.

Assi topici $\chi = 5{,}7164$
$\psi = 2{,}6811$
$\omega = 8{,}1028$ (1).

Sostituendo in questa anilina il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ha clorobromonitrobenzina non ancora nota allo stato puro (2),

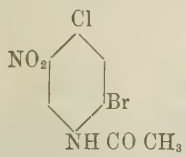


fusibile a 42°,4. Che realmente tale sia la formula di struttura della nitroclorobromobenzina fondente a 42°,4, lo dimostra il fatto di essere identica a quella che si ottiene sostituendo con un atomo di cloro il gruppo amidico della nitrobromoanilina:

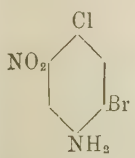


fondentesi a 151°.

Perciò resta dimostrata per la clorobromonitroacetanilide fusibile a 147°,4 la formola di struttura:



e per la corrispondente anilina fusibile a 108° la formula:



(1) Artini, loc. cit., pag. 1031.
(1) Körner, Gazz. Chim., IV, pag. 380.

La seconda sostanza separatasi cristallizza in lamine o prismi fondenti a 136°-137° sottoposta alla determinazione dell'azoto, ha dato:

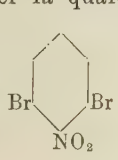
Sostanza impiegata . . . . . gr. 0,3164
Azoto cc. 27 a $t = 15$ . . . . . $h^\circ = 748,5$
N °/₀ trovato 9,60
N °/₀ calcolato per $C_6H_2ClBrNO_2(NHCOCH_3)$ 9,55.

Disacetilata nel solito modo con acido solforico concentrato, si trasforma nella corrispondente anilina fondente a 99°-100°; essa è assai simile nell'abito e nelle proprietà chimiche alla bibromonitroanilina fondente a 89°.

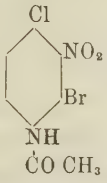
La determinazione di azoto ha dato:

Sostanza impiegata . . . . . gr. 0,2862
Azoto cc. 27,7 a $t = 19$ . . . . . $h^\circ = 756$
N °/₀ trovato 11,29
N °/₀ calcolato per $C_6HClBr.NO_2NH_2$ . . 11,13.

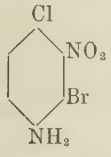
Se in essa si sostituisce il gruppo amidico con un atomo di idrogeno, si ottiene una nitrobromoclorobenzina fusibile a 74°,4 assai simile alla bibromonitro fondente a 82°,4 e per la quale è dimostrata la formula:



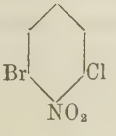
Perciò dato il punto di partenza, si dovrà assegnare all'acetanilide fondente a 135°-136° la formula



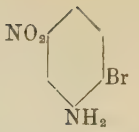
all'anilina corrispondente, fondente a 89°-100° la formula:



ed alla bromocloronitrobenzina che ne deriva per sostituzione del gruppo amidico con un atomo di idrogeno, la formula:

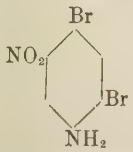


Bromurazione della ortobromo melanitroanilina pf. 141°,5



Si sottopose ad analoga bromurazione anche la bromonitroanilina fusibile a 141°,5 da noi più sopra descritta.

In questo caso, se si ha cura di tenere la temperatura assai bassa durante la reazione, non si ottengono affatto prodotti secondarî di reazione; e quantitativamente l'anilina da cui siamo partiti viene trasformata nella nitroanilina fondente a 114°,2 ed avente, come abbiamo visto, la formula di struttura:

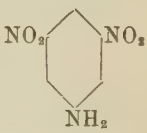


Concludendo, nella bromurazione della metanitroanilina i posti accessibili all'alogeno sono, rispetto al gruppo amidico, il *para* e *l'orto* (non adiacente al gruppo nitrico): in nessun caso l'alogeno entra in posizione *meta* il posto *para* è però assai più facilmente accessibile dell'orto.

Qualora il posto para sia nella metanitroanilina già occupato dall'alogeno, il nuovo atomo alogenico entrante può occupare indifferentemente uno qualunque dei due posti orto.

Se il posto orto è occupato, il nuovo atomo alogenico entrante occupa solamente ed esclusivamente il posto para.

Bromurazione parziale della binitroanilina simmetrica pf. 159°



Anche la metabinitroanilina pf. 159° venne da noi sottoposta alla bromurazione, cercando però possibilmente di introdurre un solo o al massimo due atomi di bromo, giacchè la bromurazione completa era stata già con successo eseguita dal Blanksma (1).

Si sciolsero perciò gr. 30 di metabinitroanilina in gr. 300 di acido cloridrico concentrato, e la soluzione, scaldata a bagno maria, venne trattata con gr. 26 di bromo, sciolti pure in acido cloridrico; dopo breve tempo il liquido si scolora, e precipita una sostanza in sottilissimi aghi giallo-chiari. Diluito con molta acqua, ed il precipitato raccolto su filtro, venne sottoposto a cristallizzazione frazionata dall'alcool. Dalla soluzione alcoolica si separano da prima laminette lucenti giallo-oro che, ricristallizzate da alcool, in cui sono poco solubili, si ottengono assolutamente pure e si fondono a 181°.

(1) Blanksma, *Recueil des Travaux chimiques*, XXI, pag. 255.

Dalle acque madri concentrate insieme con nuove porzioni, costituite per la massima parte dal prodotto fondente a 181°, si ottenne una seconda sostanza cristallizzata in aghi sottili giallo-chiari, splendenti, che, dopo ripetute cristallizzazioni, si fondono a 231°. Questo secondo prodotto, analizzato, ha dimostrato essere una tribromobinitroanilina; per la coincidenza perfetta delle proprietà fisiche, deve essere ritenuta identica con quella descritta dal Blanksma, e gli si deve assegnare la formula:

La soluzione cloridrica, da cui si era separata la miscela sottoposta alla separazione, contiene un po' di metabinitroanilina inalterata che si può facilmente ricuperare neutralizzando il liquido con carbonato sodico.

Il primo prodotto separatosi fondente a 181° venne sottoposto all'analisi dell'azoto; si ebbe così:

Sostanza impiegata	gr. 0,1264
Azoto cc. 18,2 $t = 28°$	$h° = 743,7$
N °/₀ trovato	16,03
N °/₀ calcolato per $C_6H_2(NO_2)_2BrNH_2$ . . .	16,00.

L'anilina così ottenuta non lascia rimpiazzare in alcun modo il suo gruppo amidico coll'idrogeno, e tutti i tentativi fatti per trasformarla nel diazocomposto, riuscirono infruttuosi. Si scioglie senza alterarsi nell'acido nitrico d. 1,38°. Riscaldata in tubo chiuso con ammoniaca alcoolica a 150° perde un atomo di bromo, ed al suo posto si sostituisce il gruppo NH_2.

Il composto che ne risulta è assai solubile nell'alcool, e da questo solvente si separa in aghi rossi: è assai meno solubile in acido acetico, e per raffreddamento si ottiene cristallizzato in piccolissime pagliette splendenti di color rosso-granato, fusibili a 215°.

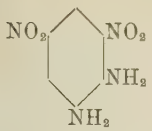
La determinazione di azoto, eseguito su questo composto ha dato:

Sostanza impiegata	gr. 0,1436
Azoto cc. 35 a $t = 18°$	$h° = 757,2$
N °/₀ trovato	28,25
N °/₀ calcolato per $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)_2$ . . .	28,28.

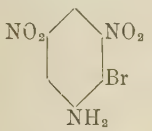
Essa si dimostrò identica per tutti i caratteri fisici e chimici alla binitrofenilendiamina descritta dal Northon e Elliott [1], ed alla quale più tardi

[1] Ber. d. Chem. Ges., 11, pag. 327.
[2] Ber. d. Chem. Ges., 30, pag. 543.

il Nitzki e Hagenbach (1) dimostrarono appartenere la formula di struttura:



Perciò alla binitrobromoanilina pf. 181°, si dovrà assegnare la formula:



Tutti i tentativi fatti per ottenere da questa ultima sostanza un prodotto bibromurato, condussero sempre invece alla già nota tribromobinitroanilina, mentre rimaneva una parte della sostanza non alterata.

Matematica. — *Su certe classi di equazioni di Riccati integrabili con una sola quadratura quando ne sia conosciuto un solo integrale particolare.* Nota del Corrispondente Ernesto Pascal.

È ben noto che se di una equazione generale di Riccati

$$(1) \qquad y' = Py^2 + Qy + R$$

(in cui P, Q, R sieno funzioni di sola x) è conosciuto un integrale particolare, quella equazione si riduce subito ad una lineare, e quindi è integrabile mediante *due* quadrature.

La breve Nota che segue contiene una semplice osservazione sulla costruzione di certe classi di equazioni di Riccati delle quali, conosciuto un integrale particolare, si può con una sola quadratura conoscere l'integrale generale.

In queste classi rientra una equazione considerata da me alcuni anni fa (1), che contiene poi a sua volta, come casi particolari, una equazione considerata da Malmstén e Brioschi, un'altra considerata da Siacci, e finalmente l'antica classica equazione considerata per la prima volta da Jacopo Francesco Riccati.

Colla nostra osservazione restano anche determinate delle classi di equazioni differenziali lineari di 2° ordine delle quali è calcolabile l'integrale generale quando ne sia conosciuto un solo integrale particolare.

(1) Rend Accad. di Napoli, 1903.

Si sa che la (1) può, con una trasformazione della variabile y, mutarsi nel tipo

$$z' + z^2 = f(x); \tag{2}$$

basta per ciò porre

$$y = -\frac{z}{P} - \frac{Q}{2P} + \frac{P'}{2P^2}, \tag{3}$$

indicando con P′ la derivata di P.

D'altra parte la (2) è la trasformata di

$$\frac{d^2u}{dx^2} = f(x) \cdot u \tag{4}$$

colla trasformazione

$$z = \frac{u'}{u}. \tag{5}$$

Ora osserviamo che vi sono alcune facili trasformazioni delle due variabili x ed u, colle quali l'equazione lineare di 2° ordine (4) resta inalterata di forma; p. es. la trasformazione

$$u = \frac{v}{t}, \quad x = \frac{1}{t}. \tag{6}$$

Giacchè da

$$\frac{du}{dx} = -t\frac{dv}{dt} + v$$

$$\frac{d^2u}{dx^2} = t^3\frac{d^2v}{dt^2}$$

risulta che la (4) si trasforma in

$$\frac{d^2v}{dt^2} = \frac{1}{t^4} f\left(\frac{1}{t}\right) v. \tag{7}$$

Se quindi determiniamo una funzione f di una variabile t e di un certo numero di costanti $a, b, \ldots$ avente la proprietà

$$\frac{1}{t^4} f\left(\frac{1}{t}, a', b', \ldots\right) = f(t, a, b, \ldots)$$

cioè

$$\frac{1}{t^2} f\left(\frac{1}{t}, a', b', \ldots\right) = t^2 f(t, a, b, \ldots)$$

le $a', b', \ldots$ essendo legate alle $a, b, \ldots$ da certe relazioni, indipendenti naturalmente da t, la (7) sarà in v, t, della stessa forma della (4), e perciò,

conosciuto un integrale particolare di (4), esso medesimo scritto in v, t $a', b', \ldots$ sarà integrale particolare di (7), e trasformato in u e $x, a, b, \ldots$ mediante le (6), e le relazioni che legano le $a', b', \ldots$ alle $a, b, \ldots$, darà luogo ad un altro integrale particolare di (4), diverso in generale dal primo; e perciò di (4) sarà conosciuto l'integrale generale.

Ponendo

$$t^2 f(t, a, b, \ldots) = \mathrm{F}(t, a, b, \ldots)$$

la funzione F deve soddisfare all'equazione funzionale

$$\mathrm{F}(t, a, b, \ldots) = \mathrm{F}\left(\frac{1}{t}, a', b', \ldots\right). \tag{8}$$

Di F soddisfacenti a tale equazione se ne possono formare di varî tipi, e cioè può porsi p. es.

$$\mathrm{F} = \frac{a_0 + a_1 t + a_2 t^2 + \cdots + a_n t^n}{b_0 + b_1 t + b_2 t + \cdots + b_n t^n} \tag{9}$$

la quale resta appunto inalterata ponendo $\frac{1}{t}$ in luogo di t, e scambiando fra loro a_{n-s} con a_s e b_{n-s} con b_s.

Può porsi

$$\mathrm{F} = \Phi\left(t, \frac{1}{t}\right) \tag{10}$$

essendo Φ il simbolo di una funzione *simmetrica*; e può porsi anche:

$$\mathrm{F} = \mathrm{A}\, t^a + \mathrm{B}\, t^b + \cdots \tag{11}$$

la quale resta inalterata mutando t in $\frac{1}{t}$ e $a, b, \ldots$ in $-a, -b, \ldots$

Sia allora determinata una di queste F; l'equazione di Riccati corrispondente sarà

$$z' + z^2 = x^{-2}\mathrm{F}(x), \tag{12}$$

e, *se di questa è conosciuto un integrale particolare* z_1, *con una quadratura, dalla* (5) *si otterrà il corrispondente integrale particolare* $u_1(x, a, b, \ldots)$ *dell'equazione*

$$\frac{d^2u}{dx^2} = x^{-2}\mathrm{F}(x) \cdot u, \tag{13}$$

indi da questo col mutamento di x in $\frac{1}{x}$, di $a, b, \ldots$ in $a', b', \ldots$ e di u_1 in $\frac{u_2}{x}$ (indicando con u_2 un altro integrale particolare dell'equazione (12),

la quale, come abbiamo visto, resta inalterata con questi mutamenti) si ha il valore di u_2, cioè

$$u_2 = x\,u_1\left(\frac{1}{x}, a', b', \ldots\right) \tag{14}$$

e infine coi due integrali (in generale diversi) u_1, u_2 *si forma*

$$z = \frac{cu_1' + u_2'}{cu_1 + u_2}$$

che sarà l'integrale generale dell'equazione di Riccati (12).

L'equazione considerata da me nel lavoro succitato, e che comprende come particolari gli altri casi considerati dagli altri Autori citati, è appunto del tipo precedente, F avendo la forma (10), e propriamente essendo

$$F = Ax^{2\lambda} + Bx^{\lambda} + C. \tag{15}$$

A proposito della trasformazione (6), che lascia invariata, a meno di un fattore, la derivata seconda, è utile aggiungere l'osservazione che la più generale trasformazione del tipo

$$u = v\,\varphi(t) \quad , \quad x = \psi(t) \tag{16}$$

la quale lascia invariata la derivata seconda, a meno di un fattore, è poco più generale della (6), e con una nuova trasformazione di t, può sempre ridursi ad una che non differisca dalla (6) se non per una costante moltiplicativa e un'altra additiva nel valore di x.

Giacchè dalla (16) si ha

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{\varphi}{\psi'^2}\frac{d^2v}{dt^2} + \left[\frac{\varphi'}{\psi'^2} + \frac{1}{\psi'}\left(\frac{\varphi}{\psi'}\right)'\right]\frac{dv}{dt} + \frac{1}{\psi'}\left(\frac{\varphi'}{\psi'}\right)'v;$$

e ponendo

$$\left(\frac{\varphi'}{\psi'}\right)' = 0 \quad , \quad \frac{\varphi'}{\psi'} + \left(\frac{\varphi}{\psi'}\right)' = 0,$$

si deducono consecutivamente le relazioni:

$$2\varphi'\psi' - \varphi\psi'' = 0 \quad , \quad \psi' = c_1\varphi'$$

$$2\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{\psi''}{\psi'}$$

$$\varphi^2 = c_2\psi' = \frac{-1}{c}\varphi' \quad , \quad \left(c = -\frac{1}{c_1 c_2}\right)$$

$$\varphi = \frac{1}{ct + c'} \quad , \quad \psi = \frac{Ct + C'}{ct + c'}$$

onde colla nuova opposizione

$$ct + c' = s$$

la (16) diventa

$$u = \frac{v}{s} \quad , \quad x = \frac{\text{cost}}{s} + \text{cost} .$$

Ma se poi si vuole solo che la (4) conservi il medesimo tipo, senza che resti invariata, a meno di un fattore, la derivata seconda, basta allora porre

$$2\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{\psi''}{\psi'}$$

e quindi

$$\psi = c\int \varphi^2\, dt \,, \tag{17}$$

e, assegnata arbitrariamente $\varphi(t)$, si avrebbe una ψ e quindi una trasformazione (16) per la quale la (4) conserva la stessa forma. Potrebbe quindi immaginarsi in (4) una funzione $f(x)$ che, coi cangiamenti indicati, e coll'aggiunta del termine che risulta dalla trasformazione del primo membro, resti invariata, quando vi si facciano anche, se occorre, opportuni cangiamenti nelle costanti che entrano nella sua formazione. Ad ognuna di tali funzioni f corrisponde una equazione di Riccati per la quale può farsi la medesima considerazione fatta di sopra. Si hanno così altre equazioni di Riccati godenti sempre della medesima proprietà.

Poniamo p. es. $\varphi(t) = t$; si ha $\psi = t^3$, e la (4) diventa

$$\frac{d^2v}{dt^2} = \left[\frac{2}{t^2} + 9t^4 f(t^3)\right] v .$$

Sia

$$\frac{2}{t^2} + 9t^4 f(t^3) = f(t) ; \tag{18}$$

per una f soddisfacente a questa relazione la (2) è un'equazione della specie richiesta.

Poniamo

$$t^2 f(t\,,a\,,b) = a\mathrm{F}(t) + b \tag{19}$$

essendo $a\,,b$ due costanti qualunque; se facciamo che insieme al cangiamento di t in t^3, le costanti $a\,,b$ debbano rispettivamente mutarsi in $\frac{1}{9}a$, $\frac{b-2}{9}$, la relazione (18) scritta come segue:

$$9t^6 f\left(t^3\,,\frac{1}{9}a\,,\frac{b-2}{9}\right) + 2 = t^2 f(t\,,a\,,b)$$

diventa semplicemente

$$\mathrm{F}(t^3) = \mathrm{F}(t) . \tag{20}$$

Quindi la determinazione di f può ridursi a quella di una F soddisfacente a (20), e di queste se ne possono formare di natura molto generale; p. es. prendere per F una funzione di t^c, la quale resta appunto inalterata mutando t in t^3 e c in $\frac{c}{3}$.

Chimica. — *Sopra una trasformazione del dimetilpirrolo.* Nota del Corrispondente A. Angeli e G. Marchetti.

In una Nota comunicata recentemente a questa Accademia [1] abbiamo dimostrato che gli eteri dell'acido formico reagiscono sopra l'α-metilindolo per dare un prodotto che è identico ad una sostanza che Plancher e Ponti [2] prepararono per la prima volta dallo stesso indolo per azione del cloroformio in presenza di potassa. La nuova sintesi rende molto probabile che si tratti di un derivato ossimetilenico, ed in tal modo si spiega anche per quale ragione esso non reagisca con la biossiammoniaca per dare l'acido idrossammico corrispondente.

Ciò basta per il nostro scopo e non è nostra intenzione di proseguire nello studio di questi derivati. Accennammo pure brevemente che dal miscuglio proveniente dall'α-α-dimetilpirrolo ed etere formico, per azione della p-nitrofenilidrazina si otteneva piccola quantità di un idrazone, il cui contenuto in azoto corrisponde a quello del derivato ossimetilenico, derivato che non riuscimmo ad isolare in causa della tenue quantità di prodotto di cui potevamo disporre.

Nel mentre però le proprietà dei derivati ottenuti per le due differenti vie dal metilindolo sono le stesse, nel caso del dimetilpirrolo vi è qualche discordanza, come ci risulta da una comunicazione privata che gentilmente ci fornì il prof. Plancher stesso e perciò noi abbiamo eseguiti alcuni saggi allo scopo di chiarire questo punto e di trovare la causa cui è dovuta la differenza in parola. Bisogna notare che il prof. Plancher è partito da un prodotto puro, mentre invece noi, come si è detto, facemmo reagire la p-nitrofenilidrazina sopra il miscuglio che contiene ancora del pirrolo inalterato; e sebbene prima d'ora, a quanto noi si sappia, non sieno state eseguite esperienze in questo senso, non si poteva escludere che il pirrolo subisse un processo di idrolisi, con apertura del nucleo:

$$\begin{array}{l} CH = C(CH_3) \\ | \qquad\qquad \diagdown \\ CH = C(CH_3) \diagup \end{array} NH + 2NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 =$$

$$= \begin{array}{l} CH_2 \cdot C(CH_3) : N_2H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad + NH_3 \\ CH_2 \cdot C(CH_3) : N_2H \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{array}$$

[1] Questi Rendiconti, vol. XVI, 2° sem., pag. 790.

[2] Ibid., vol. XVI, 1° sem., pag. 130.

analogo a quello scoperto dal prof. Ciamician per il caso dell'idrossilammina, e che il prodotto finale fosse anche da considerarsi come il *p*-nitrofenilidrazone dell'acetonilacetone il cui contenuto in azoto (21,8 %) per un caso fortuito corrisponde anche a quello del nitrofenilidrazone della dimetilpirrolaldeide (21,7 %).

L'esperienza ha giustificata la nostra previsione e facendo reagire, a parità di condizioni, la *p*-nitrofenilidrazina sopra il dimetilpirrolo si ottiene un prodotto il quale ha i caratteri di quello da noi precedentemente descritto e che perciò con tutta probabilità si deve riguardare come il nitrofenilidrazone dell'acetonilacetone.

Al pari dell'idrossilammina quindi, anche le idrazine sono in grado di idrolizzare il dimetilpirrolo per trasformarlo negli idrazoni del chetone da cui il pirrolo stesso si può immaginare derivato.

Geologia. — *Di alcuni carreggiamenti locali recentemente supposti in Italia.* Nota del Socio Carlo de Stefani.

I. *Gli strati delle Mulina nel Monte Pisano.*

In questi ultimi tempi è venuta estendendosi in geologia la teorica dei carreggiamenti, cioè della provenienza di estese masse rocciose da lontanissime regioni, per modo che, dove oggi le troviamo, esse sarebbero assai fuori del posto primitivo.

Non accenno per ora alle ipotesi espresse talvolta con poche parole od anche con semplici affermazioni apodittiche sulla provenienza delle montagne Calabresi dalla Sicilia o dal mare Tirreno dell'Appennino settentrionale dalla Corsica, dell'Appennino centrale dalla Bosnia, di tutte le Alpi settentrionali dalla pianura padana.

Non parlo di carreggiamenti supposti per le isole di Sicilia, di Corsica, di Capri, dei quali già altri in parte fece ragione. Accennerò invece ai tre carreggiamenti locali importanti, sebbene in minori proporzioni, supposti ultimamente nelle montagne italiane nel Monte Pisano dal Lotti, nelle Alpi Apuane dal Rovereto, e nella Val D'Ossola, per verità da antico tempo, dal Gerlach, l'ultimo dei quali, anzi, se non erro, è stato la chiave di volta sulla quale si è fondata tutta la teorica oggi imperante. Comincerò da Sud: cioè dal Monte Pisano.

Nella parte settentrionale del Monte Pisano, dal Monte di San Giuliano e di Santa Maria del Giudice al Serchio è una certa serie di rocce (fig. 1), la quale ha indotto il Lotti a supporne la provenienza da regioni abbastanza lontane, e materialmente non connesse, a Sud [1].

[1] B. Lotti, *Di un caso di ricoprimento presso Spoleto (Umbria)*, (Bull. R. Comm. geol. Vol. XXXVI, pag. 51, 1905). Il ricoprimento di presso Spoleto non esce dal campo delle inversioni comuni all'esterno di ogni catena montuosa.

Nelle scienze, come in tutte le cose umane, ma se vogliamo specialmente nella geologia locale che ha tanti lati puramente obiettivi, per evitare la taccia di misoneismo e per un quasi inevitabile sentimento di credersi o farsi credere al corrente delle osservazioni più recenti, avviene non di rado di accettare speculazioni nuove, esposte da chi gode meritata autorità, più errate e più difettose di quelle vecchie esatte. Ciò origina appunto il ciclo delle perpetue, periodiche, oscillazioni nel concepimento delle geologie locali. Per tal guisa io stesso accettai [1] un modo di vedere del Lotti [2], osservatore accurato, più recente di me, del quale modo di vedere il supposto carreggiamento è una conseguenza esposta in tempo ancora più recente. Nuove e precise osservazioni mi hanno però provato che bisogna tornare ad una più antica e più semplice interpretazione data dal Savi e da me [3], escludendo, parmi, in modo perentorio, le due successive spiegazioni del Lotti senza carreggiamento prima, con carreggiamento dopo.

Ma ecco i fatti.

Nel Monte Pisano settentrionale dunque, sopra gli strati del Paleozoico, e forse del Trias, costituenti la massa centrale, sopra brevi strati di Retico, talora mancanti, e sopra i calcari del Lias inferiore e medio, succedono alcuni diaspri ed alta serie di schisti lucenti, rossi o verdi, talora alquanto calcarei, non consueti nella Toscana, di arenarie e di conglomerato quarzoso, poi un calcare scuro, spesso cavernoso, non fossilifero, litologicamente simile o identico all' Infralias, coperto da calcari con selce e con diaspri cretacei, e ulteriormente da rocce eoceniche.

Da prima tutta questa alta serie di schisti, che il Savi aveva appellato *Schisti varicolori*, io la avevo attribuita in massa al Lias superiore, perchè proprio alla sua base, nel monte di Gambasana, il Capellini, entro certi schisti giallognoli, avea trovato la *Posidonomya Bronni* Quenst. come allora si chiamava e pur da molti tuttavia si ritiene, caratteristica appunto del Lias superiore. I calcari scuri che dividono la serie, in mancanza di fossili distinti, li ritenni probabilmente appartenenti al Giura superiore ed alla Creta inferiore.

Però dopo il 1877 fu fatta qualche nuova scoperta che precisò meglio le cose.

Gli schisti giallognoli, calcarei, a *Posidonomya*, scoperti primieramente dal Capellini, formano brevi strati alla base della serie, pochi metri sopra i calcari con selce del Lias medio. La *Posidonomya* non è veramente la *P. Bronni* Quenst., ma è piuttosto vicino alla *P. ornati* Quenst., che appartiene a piano giurassico alquanto più recente del Lias superiore. Non è dun-

(1) De Stefani, *Le pieghe delle Alpi Apuane*; Firenze, Le Monnier 1889, pag. 88.

(2) B. Lotti, *Un problema stratigrafico nel monte Pisano*; (Bull. Comm. geol. 1888).

(3) De Stefani, *Geologia del monte Pisano*; Mem. Comm. geol. 1877.

que certo che quegli strati appartengano proprio a quest'ultimo piano; però sono certamente giuresi.

Pochi metri sopra son dei brevi banchi di diaspro, che prima delle mie osservazioni ritenevansi formassero filoni, entro i quali il Canavari scoperse piccoli *Aptychus punctatus* Woltz (1) o *Beyrichi Opp.* onde si palesò che essi appartengono al Titonico nè si possono staccare dai diaspri titonici e dai calcari pure sicuramente titonici contenenti lo stesso *Aptycus* nelle Alpi Apuane e a Giarreto in Val di Magra.

Tutta l'alta serie degli *schisti varicolori* che succede, e con essa i sovrastanti calcari scuri anche cavernosi, si dovettero escludere perciò, non solo dal Lias inferiore ma anche dal Giura superiore, e ritenere tutt'al più Cretacei.

Così stando le cose, sopravvennero gli studî del Lotti, il quale credette vedere in quegli schisti una ripetizione di rocce triassiche simili a quelle delle Alpi Apuane, però mancanti nel resto del M. Pisano, sovrastanti per effetto di una piega anticlinale al Titonico, e nei calcari scuri più alti una ripetizione dei calcari infraliassici. Più tardi ritenne che tali rocce supposte triassiche ed infraliassiche si trovassero sul posto, non già e non più, come egli credeva sul principio, per piega anticlinale rovesciata, autoctona, avente sua radice sul luogo ma per piega sinclinale ivi immessa e rovesciata proveniente da lontano, cioè per carreggiamento.

Molte difficoltà si opponevano a questo modo di vedere; ma l'estensione di quei terreni anche nella fronte S. O. del Monte Pisano, accertata dal prof. Ugolini, che guidò pur me sul Monte di San Giuliano, e poi da me a Caprona, persuade che occorre tornare al primo modo di vedere del Savi e mio, cioè all'idea di rocce in posto, regolarissime, appartenenti alla serie che sta fra il Titonico e l'Eocene, senza ripiegamenti autoctoni e senza carreggiamenti.

Nella parte del Monte di San Giuliano sopra Caldaccoli fu di recente aperta una strada campestre lungo la quale, guidato dall'Ugolini, osservai la serie seguente a cominciare dal piano, cioè dagli strati più recenti, dal Calcare scuro cavernoso di Rigoli e Corliano, passando a terreni più antichi.

1. Calcare scuro cavernoso di Corliano.
2. Schisti rossastri.
3. Schisti giallastri con *Aptychus.*
4. Diaspri di formazione titoniana.
5. Schisto calcare, specie di Cipollino.
6. Calcari in brevi strati con selce.
7. Calcari a punti spatici con *Pentacrinus.*
8. Schisti rossi e gialli a *Posidonomya Bronni.* Questa formazione e la precedente sono per ora attribuite al Lias superiore.

(1) M. Canavari, *Fossili titoniani nel monte Pisano,* (Proc. verb. Soc. tosc. sc. nat. Vol. V, 9 gennaio 1887).

9. Calcari con selce a *Pentacrinus* ed altri Crinoidi, a Echinidi, a *Atractites* ed altri fossili per la prima volta notati nel M. Pisano (Lias medio).

Salendo ancora, nel versante S. O. si trovano di nuovo, sovrapposti al Lias medio in situazione regolare, ma pendenti verso il piano, gli schisti a *Posidonomya* n. 8, il Cipollino n. 5, i diaspri n. 4, gli schisti rossi n. 2, e sopra tutti il calcare cavernoso n. 1, tutti però per altezze assai limitate.

Sotto al Lias medio invece seguitano:

10. Calcare rossastro del Lias inferiore, della zona ad *Arieti*.

11. Calcare ceroide della zona ad *Angulati* del Lias inferiore.

12. Brevissimo strato di calcare cavernoso infraliassico.

13. Schisti lucenti ed arenacei paleozoici.

Debbo pur accennare che nel poggio delle cave di calcare a selce di San Giuliano, un po' sotto l'attuale villa Bosniaski e sopra il Lias medio, vidi anni sono dei piccoli lembi di schisti che potrebbero rappresentare la formazione degli *schisti varicolori* delle Mulina.

Più recentemente ancora, nell'opposta estremità S. O. del M. Pisano, nel lungo lembo calcareo di Caprona, Uliveto e Noce, osservai i fatti seguenti. Quel lembo sovrasta direttamente agli schisti lucenti ed alquanto carboniosi ovvero arenacei con vermicolazioni probabilmente Permiani, coprenti a loro volta l'Anagenite del Verrucano forse precarbonifera. Esso era prima ritenuto tutto appartenente all' Infralias dopo la scoperta di fossili di quell'età che il Capellini aveva fatto appunto a Caprona (1).

Il Vinassa vi distinse poi anche un lembo di calcare ceroide del Lias inferiore nell'estremità settentrionale del poggio di Caprona (2). In realtà l' Infralias, del quale poi lo stesso Vinassa studiò accuratamente i fossili (3), non è molto esteso. Alle cave Cubbe sulla strada Pistoiese, questo Infralias fossilifero poco alto si presenta nel suo modo classico, come verso Crespignano e come nella parte inferiore dei prossimi poggi calcarei di Agnano, cioè sotto forma di calcare nero e superiormente bruno, schistoso, alternato da straterelli più schistosi, fossiliferi, giallicci o bruni. Ivi gli schisti ad *Avicula contorta* Port. dell' Infralias formano un piccolo lembo coperto da 4 a 6 metri di un calcare grigio chiaro compatto od alquanto breccioso, che può ravvicinarsi pella sua posizione stratigrafica, benchè non tanto pei caratteri litologici, al Portovenere dei Monti della Spezia. Il Vinassa lo attribuisce al *Dachstein*, e non presentando fossili non vi è ragione di sottrarlo per ora all' Infralias cui venne fin qui riunito.

(1) G. Capellini, *Studî stratigrafici e paleontologici sull'Infralias nelle montagne del Golfo di Spezia* (Mem. Acc. Sc. Bologna, II, 1862, pagg. 312, 317).

(2) P. Vinassa, *La sorgente acidulo-alcalino-litinica di Uliveto* (Mem. Soc. tosc. sc. nat., 1900).

(3) P. Vinassa, *Fossili retici di Caprona* (Boll. Soc. geol. It., Vol. XXV, 1906, pag. 825).

Questo piccolo lembo d'Infralias è poi circondato e coperto da calcare bianco ceroide che forma la cresta del colle ed il suolo del podere del Palazzaccio, avente tutto l'aspetto di una *dolina* svasata.

Si ritrova poi l'Infralias molto più esteso nella valle sopra l'Annunziata, donde traversa il crinale e scende nella pendice N. E. dalla parte di Crespignano, separando il calcare ceroide di Caprona da quello più esteso di Uliveto e sorreggendo quei caratteristici torrioni di calcare ceroide detti i Grugoli. Nel versante di Crespignano a N. E. del colle del Palazzaccio, tornano strati ad *Avicula contorta*. Sotto e lungo tutto il Rio che dalla Focetta finisce a Crespignano, come nella valletta dell'Annunziata, è calcare scuro con univalvi, che ricorda il calcare scuro del Tino alla Spezia. Esso pende di 35° a O. S. O.

Alla base di esso, come nei colli di Agnano e d'Asciano, è un calcare poco alto, ceroide, schistoso, gialliccio, in sottili strati, forse triassico, che ricopre gli schisti antichi. Nel Rio dei Lecci che dalla Focetta scende a Noce sempre in mezzo agli schisti, non vedesi sotto il Lias l'Infralias, forse coperto dalle altissime frane quaternarie; ma potrebbe essere rappresentato da pochi strati di calcare terroso, quali si trovano pure nel Monte di San Giuliano.

Ai detti strati di calcare infraliassico succede ovunque, più esteso, il calcare che forma la massima parte del poggio di Caprona e di Uliveto, grigio-chiaro, o bianco, ceroide, quantunque quasi sempre breccioso e cavernoso, ragione per la quale venne sempre solitamente unito all'Infralias. Esso trovasi non solo nell'estremo poggio di Caprona dove già, come dicevo, il Vinassa lo attribuì giustamente al Lias inferiore, come il prossimo calcare ceroide bianco di San Giuliano; ma forma, ripeto, quasi tutto il monte ed in esso sono aperte le cave sull'Arno, dai tempi della Repubblica Pisana e forse dai Romani in poi. Che appartenga al Lias inferiore me ne sono accertato trovandovi, a Caprona, sopra le case Redini, sopra Uliveto e ai Grugoli, le così dette *Evinospongiae* o *Riesenoolithen*, ed a Caprona tracce di lumachella identica a quella del prossimo monte di San Giuliano.

Le stratificazioni di tali calcari, in massima concordanti, ad onta del divario di tempo e di locali spostamenti, con quelle degli schisti paleozoici, non sono però uniformi e completamente regolari, notandovisi invece delle flessioni e molte piccole faglie locali.

Altri terreni più recenti del calcare ceroide si possono notare in varî tratti del monte.

Nell'estremo S. E., alle cave di Uliveto, in mezzo alle flessioni del calcare bianco, sono degli strati calcarei brecciosi d'una specie di mischio rossiccio o gialliccio, che denunzia la presenza de' calcari costituenti la parte inferiore della zona ad Arieti dello stesso Lias inferiore, quale trovasi a Santa Maria del Giudice ed in più luoghi fuori del Monte Pisano.

Così sulla cima dei Grugoli sono banchi di calcare roseo con crinoidi, appartenente alla stessa zona ad Arieti.

Altri terreni ancora compaiono nell'estremo N. O. del poggio calcareo sopra le cave Cubbe e a S. della Torre dell'Upezzinghi nel podere del Palazzaccio, così detto dai ruderi di un grandioso palazzo che Gian Gastone, ultimo dei Medici, voleva costruire in quel luogo (fig. 2).

Ivi, come del resto più o meno in tutti que' poggi calcarei che girano al piede del monte Pisano, compariscono alcune piccole pieghe parallele a quelle degli schisti centrali. Sopra l'Infralias il calcare ceroide pure fossilifero è ridotto a pochi metri, senza dubbio per gli spostamenti consecutivi alla piega, e viene coperto da 2 a 6 m. di calcare rosso il più caratteristico, con qualche crinoide, della zona ad *Arieti* del Lias inferiore, identico a quello solito altrove nell'Appennino, ma che non si ripete sotto tal forma nelle altre pendici del Monte Pisano. Lo si vede, abbastanza alto, ad Est del culmine di quel poggetto, e con minore altezza presso l'uscita del pianetto del podere Palazzaccio lungo il viottolo che scende all'Annunziata, ed in piccolo lembo isolato, preso in mezzo agli altri calcari, pendente a Nord del Palazzaccio verso il piano. Il suolo è superficialmente nascosto da terra e da detriti, tra i quali si vedono pezzetti di calcare con selce bianca che attesta la verosimile presenza di qualche strato di Lias medio, e di selce o diaspro rosso-scuro del Titoniano; ma la formazione è poi visibilmente coperta da strati concordanti di schisto rosso o varicolore o di arenaria, che sono la roccia più recente e che sicuramente ripetono, sebbene in minime proporzioni, la formazione schistosa controversa delle Mulina. Questi strati, benchè quanto mai limitati, sono in posto, orizzontali, formando quasi direi un breve tetto ai calcari del poggio, sui quali poi si estende l'unico podere esistente detto il Palazzaccio, ed in parte sono chiusi per strettissima piega in mezzo ai cal cariliassici.

Nè qui soltanto si trovano simili roccie. Scendendo dalla Focetta e dalla cima più alta dei Monti Bianchi verso Uliveto (fig. 3), nel quale luogo i calcari liassici formano quasi un anticlinale parallelo all'anticlinale paleozoico, nel primo tratto pianeggiante che incontrasi lungo la scesa, sopra il calcare bianco ceroide altissimo, incontransi alcuni strati del calcare rosso ad Arieti; poi per uno spazio limitato sono gli schisti ed uno *Pseudomacigno* od arenaria micacea che è evidentemente un equivalente di quella delle Mulina. Simili schisti si debbono trovare anche nel versante N. E. del poggio e dell'anticlinale, perchè ne vidi frammenti spersi sulla superficie dei calcari. Ritengo che un tempo la formazione schistosa ricoprente i calcari del Monte Pisano fosse amplissima ed alta anche sulle pendici S. O., e che l'abbia fatta scomparire la denudazione meccanica durante il pliocene ed il postpliocene, facile negli schisti, non nei calcari più compatti e tenaci. Così spiegherei l'abbondanza di diaspri e di arenarie compatte simili al Macigno insieme con i calcari liassici od infraliassici ed un pò meno agli schisti paleozoici nei ciottoli del Postpliocene inferiore e del Pliocene, derivanti certa-

mente dal Monte Pisano, che fanno lontanamente corona al Monte stesso nelle colline Pisane e di Livorno.

Ad ogni modo e in conclusione la controversa formazione dello Mulina non è speciale alla parte settentrionale del Monte, ma è quella normale di tutta la periferia, quantunque vi appaia assai limitata, sia perchè tale fù fin dall'origine sia perchè, segnando l'ultimo termine delle rocce in posto, fù per massima parte denudata e portata via.

Essa è concordante con tutte le altre rocce; non presenta anomalie di situazione, e gli schisti suoi tanto estesi nemmeno presentano analogie litologiche e paleontologiche con gli altri schisti antichi ed in parte forse triassici del Monte Pisano; onde il Lotti, per attribuirli al Trias, fu costretto a supporre un carreggiamento da lontane regioni, carreggiamento che diventa tanto più inesplicabile dopo che vedemmo, se non l'estensione, almeno la presenza di tale zona tanto lontana dal tratto ove prima si conosceva. Il Lotti per supporre il fenomeno si fonda sulle analogie litologiche degli schisti col Trias di alcune regioni apuane e del calcare grigio cupo con l'Infralias anche Pisano. Quanto agli schisti, vi sono bensì delle affinità litologiche, argomento, a vero dire, che in geologia ha solo limitata importanza scientifica. Ma l'analogia del resto non è identità. Negli schisti varicolori del M. Pisano il Savi ritrovava dei *Chondrites*, ritenuti il *C. intricatus* Sternb. ed il *C. furcatus* Sternb., specie cretacee ed eoceniche, che De Zigno, secondo le idee del Savi in que' tempi, attribuiva all'oolite (1). Or appunto quelle due *Chondrites*, delle quali esamineremo più sotto la possibile importanza, non hanno che fare con le specie che io trovavo nel Trias a *facies* di *Flysch* nella regione apuana orientale. Nei calcari poi, oltre la mancanza degli strati schistosi scuri e dei calcari compatti o neri o a uso *Portovenere*, non si trovò mai traccia dei fossili sì frequenti e distintivi dell'Infralias. Nel conglomerato in mezzo agli schisti di Rupecava l'Aloisi (2), sotto l'impressione delle idee del Lotti, trovò ghiaiette di quarzo e di Tormalinite come nel Verrucano paleozoico dello stesso Monte Pisano; però, mi faceva notare il Fucini, vi sono anche ghiaiottoli di calcare bianco, verosimilmente liassico, che nel Verrucano paleozoico mancano.

Si tratta dunque di semplici affinità litologiche quali si trovano normalmente fra rocce d'età diversissime, non suffragate da altro argomento, anzi già contrariate dagli indizî palentologici, oltre che escluse dalla situazione stratigrafica.

Il Lotti si domanda come mai rocce simili a quelle delle Mulina non si trovano fra il Giure e l'Eocene nei vicinissimi monti Oltre Serchio; ma le disparizioni di interi piani in luoghi contigui è cosa normale in To-

(1) A. De Zigno, *Flora fossilis oolitica formationis*. Padova, 1856, 1868, pag. 31, tav. II, fig. 2.

(2) C. Aloisi, *Su di alcune rocce di Ripafratta*. Atti soc. tosc. sc. nat., vol. XX, 1903.

scana, anzi in ogni regione turbata da ripiegamenti, e nello stesso Monte Pisano. Quivi manca completamente o quasi il Trias; l'Infralias estesissimo in alcuni tratti manca quasi nel Monte di S. Giuliano; il Lias inferiore ad *Arieti* manca in parecchi tratti; il Lias medio altissimo a S. Giuliano manca altrove; il secondario manca interamente fra terziario e primario a N. E. del Monte stesso.

Del resto nella serie degli schisti e del calcare che il Lotti suppone scivolati da lontano, non si hanno ripetizioni di strati quali sogliono trovarsi nelle pieghe; non vi ha ripetizione di zone scistose simili al *tetto* e al *letto*; non del calcare delle Mulina nella zona inferiore, non potendovisi paragonare certi strati di calcare terroso alti pochi centimetri che talora si trovano sotto gli schisti, e manca completamente sopra e sotto ogni traccia di ripetizione delle numerose zone fossilifere che passano tra l'Infralias e la Creta e che sorreggono invece, regolarmente,al di sotto, le rocce della Mulina. Nemmeno vi ha traccia di quei fenomeni evidenti che dovrebbero aver fatto seguito agli attriti derivanti da interni scivolamenti; anzi nemmeno si ha traccia di quegli spostamenti di strati e di interi piani di roccia che quasi sempre, e nello stesso Monte Pisano, accompagnano ogni piega di terreni.

Non mancano del resto analogie forse più strette che col Trias, con strati situati nella medesima serie stratigrafica e quasi certamente coetanei.

Nelle Alpi Apuane, nella parte orientale della Pania della Croce a Colle Panestra e nell'Alpe di S. Antonio sopra i calcari liassici e lo schisto a *Posidonomya*, trovasi alta serie di schisti rossi o verdi, varicolori, lucenti, calcariferi, che parimente non hanno grandi affinità con le zone sincrone, prevalentemente calcaree, della regione vicina, ma che nella posizione assai bene si avvicinano, e litologicamente poco si discostano da quelli che credo sincroni del Monte Pisano. Appartengono alla Creta e, non avendovi trovato alla base il diaspro ad *Aptychus*, forse anche al Giura. Schisti affini, ma per assai minori altezze, si trovano però nelle Alpi Apuane in mezzo ai calcari a selce cretacei, in più punti, sopra Camaiore, a Val d'Ottavo e altrove, e con qualche diversità nei dintorni di Carrara, ove lo schisto rosso e verde è assai più calcareo ma pur può paragonarsi con lo schisto cretaceo del Monte Pisano.

Altra volta (1) paragonai i calcari cavernosi di Rigoli e delle Mulina nel Monte Pisano a quelli del Monte di Cetona e della Val di Chiana. Però questi ultimi appartengono all'Infralias, e solo per effetto di rovesciamenti si trovano altimetricamente sopra rocce liassiche. Li paragonai pure ai calcari cavernosi della Montagnola Senese, che veramente stanno sopra il Lias. Gli studî del Fucini (2) hanno confermato che i pregiati marmi della

(1) De Stefani, *La Montagnola senese*. Boll. R.· Com. geol., 1879, 1880.

(2) A. Fucini, *Ancora sopra l'età del marmo giallo di Siena*. (Proc. verb. Soc. tosc., vol. XXIII, 1907).

Montagnola appartengono proprio al Lias, come io avevo ritenuto. Quanto al sincronismo dei calcari cavernosi postliassici di colà con quelli pure postliassici del Monte Pisano, mi terrei pel momento in qualche riserbo fino a nuova revisione dei terreni senesi, perchè ho veduto che molti calcari eocenici possono diventare cavernosi per cause pneumatolitiche ed essere identicici litologicamente a quelli infraliassici ed a quelli postliassici pisani. In tale circostanza si trovano certamente i calcari cavernosi ed i gessi di Camporbiano e del Cornocchio in Toscana e quelli della Montagna Reggiana e di altri punti del Reggiano ritenuti ingiustamente infraliassici, i primi dal Lotti, i secondi dallo Zaccogna, mentre è assai evidente il loro passaggio ai calcari eocenici inalterati. I controversi calcari del Monte Pisano occupano lo stesso posto dei calcari cretacei delle Alpi Apuane e di tutto l'Appennino settentrionale; solo questi sono quasi generalmente con selce, come la simile *scaglia* bianca del Veneto che scende fino al Neocomiano, mentre nei calcari pisani la selce si intercala solo nella parte più alta al Monte Maggiore.

In conclusione io ritengo i calcari e gli schisti controversi solo rappresentanti della Creta, ed i calcari in modo speciale della Creta superiore. Quanto agli schisti in particolare, io reputo che come hanno analogie litologiche, così abbiano sincronismo con gli schisti cretacei rossi e verdi a fucoidi, che principiano presso la Tolfa nel Lazio e sul Trasimeno per estendersi poi molto nell'Appennino centrale, e che sembrano in molta parte appartenere alla Creta media e superiore. Le due *Chondrites* trovate alle Mulina dal Savi e indicate dal De Zigno, sono di quel tipo recente che tanto è rappresentato nei detti schisti a fucoidi dell'Appennino e sarebbe a vedere se appartengano a medesima specie di questi.

I calcari screziati e talora i galestri i quali coprono il calcare delle Mulina nel Monte Pisano ed i suoi equivalenti nell'Appennino settentrionale, sebbene per ragguardevoli altezze sieno attribuiti alla Creta nelle recenti carte dell'Ufficio geologico, sono indubbiamente eocenici; in parte sono dell'Eocene medio, in parte sono calcari ad *Orthophragmina* e foraminifere che rappresentano forse quell'Eocene inferiore il quale, fin qui, nell'Appennino fu un po' come la così detta *Araba fenice*.

In conclusione insomma gli schisti varicolori del Savi ed i calcari cavernosi sopraliassici del Monte Pisano, stanno in regolare e normale posizione, appartengono alla Creta, e non dànno indizî i quali facciano credere ad un loro carreggiamento da luoghi lontani.

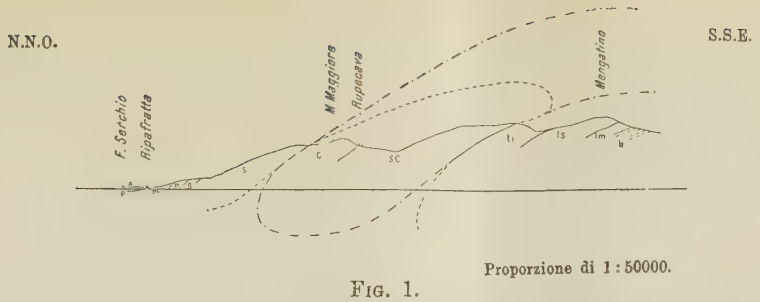


FIG. 1.

Nella fig. 1 la linea a tratti --- figura la prima ipotesi fatta dal Lotti di un anticlinale triassico apparso in mezzo a rocce giuresi e cretacee.

La linea a tratti e puntini _.-.-._ figura la seconda ipotesi del Lotti di un sinclinale pure triassico intruso e scivolato da lontano.

L'idea da me sostenuta è quella della successione delle rocce in ordine cronologico naturale senza anticlinali e senza scivolamenti intrusi.

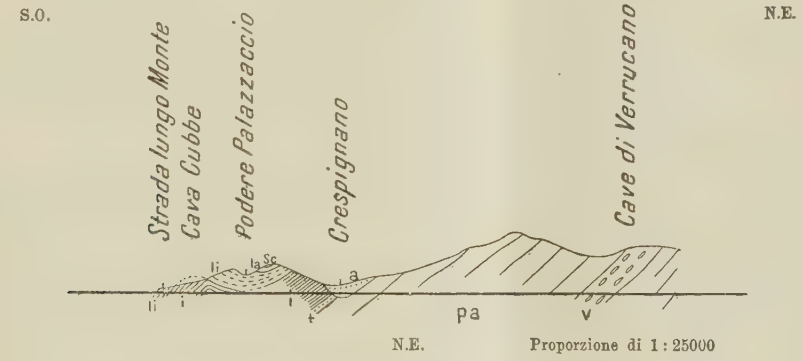


FIG. 2.

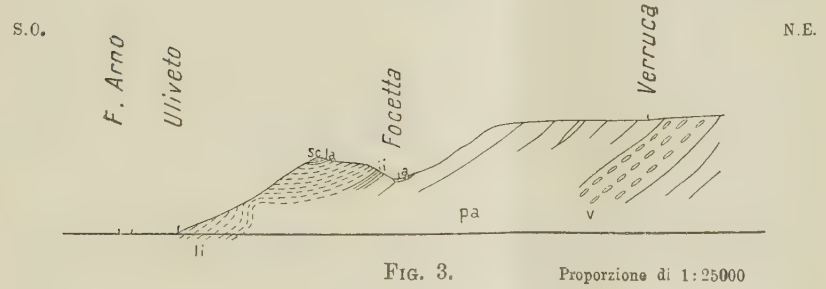


FIG. 3.

SPIEGAZIONE DEI SEGNI.

Pa — Paleozoico.
v — Puddinghe del Verrucano.
t — Calcare giallastro schistoso, probabilmente triassico.
i — Calcare infraliassico.
li — Calcare biancastro. Lias inferiore. Zona ad *Angulati*.
la — Calcare rosso. Lias inferiore. Zona ad Arieti.
lm — Calcare con selce. Lias medio.
ls — Schisti a *Posidonomya* e calcare grigio a *Encrini*. Lias superiore.
ti — Diaspri ad *Aptychus*. Titoniano.
Sc — Schisti varicolosi a *Chondrites* ed Arenaria.
c — Calcare grigio, cavernoso.
s — Calcare con selce. Creta superiore od Eocene inferiore.
n — Calcari screziati a *Orbitoides* e *Nummulites*. Eocene medio.
a — Alluvione.

Mineralogia. — *Appunti su minerali italiani* (1). Nota del Corrispondente C. Viola.

I. *La baritina di Boccheggiano in provincia di Grosseto.*

Tre anni fa il sig. ing. Cerina, direttore di quella miniera, mi donò un campione di calcopirite e pirite con sopra cristalli di baritina tabulari secondo (001) (orientazione Haüy-Miller), trasparenti.

Io non mi occupai allora di codesti cristalli, perchè non si prestarono bene a misure goniometriche soddisfacenti, essendo le loro faccie deturpate.

L'anno scorso incontrai miglior fortuna, visitando di nuovo la miniera cuprifera di Boccheggiano. Quel direttore, ing. Ridoni, succeduto all'ing. Cerina, mi fece dono di un altro campione di pirite, calcopirite e anche marcasite con piccoli cristalli di baritina impiantati, tabulari, analoghi a quelli del campione precedente, bene sviluppati, limpidi e adatti a qualche misura.

La baritina di Boccheggiano non è del tutto sconosciuta. Ne fanno cenno A. Bussagli (2) ed E. Tacconi (3), alla cui operosità dobbiamo la conoscenza di varî minerali della stessa miniera, quali pirite, marcasite, calcopirite, galena, tetraedrite, bismutina, covellina, quarzo, cuprite, calcite, malachite.

La baritina di Boccheggiano desta non piccolo interesse circa il suo sviluppo e il suo modo di associazione, che mi hanno invogliato a studiarla, sicchè queste poche osservazioni saranno un contributo non privo di utilità.

Baritine tabulari secondo (001) con }110{ sono comunissime, sicchè il campione di Boccheggiano non porterebbe in questo riguardo alcun contributo notevole; come d'altronde risulta, sia passando in rivista le molteplici baritine tabulari estere e nostrane, sia dando uno sguardo al lavoro recente di I. Samojloff (4), riassuntivo per la baritina in genere e minuzioso per le baritine russe, ove sono indicati i tipi e gli abiti della baritina con la loro probabilità di apparizione.

Seguendo la classificazione che ne fa I. Samojloff, la baritina di Boccheggiano appartiene all'abito II, cioè depressa secondo l'asse verticale [001], e al tipo BC, cioè sviluppata secondo la macro — e la brachidiagonale. E infatti la nostra baritina, tabulare in laminette sottili, è sviluppata secondo (001) e nelle due direzioni [110] e [1$\bar{1}$0].

(1) Osservazioni fatte nel Gabinetto Mineralogico di Parma.

(2) A. Bussagli, *La calcopirite di Boccheggiano*. Siena 1902.

(3) E. Tacconi, *Note mineralogiche sul giacimento cuprifero di Boccheggiano*. R. Accad. dei Lincei. Rendiconti 1904, I, 337.

(4) I. Samojloff, *Beiträge zur Kristallographie des Baryts*. Bull. Soc. Imp. Natur. Moscou, 1902, *16*, 105.

Secondariamente vi è, con }110{, il pinacoide longitudinale }010{ e la bipiramide rombica }115{, la quale sarà giustificata in appresso.

Le faccie del prisma verticale }110{ sono nette, lucenti con figure di corrosione poco indicate. — }010{ sono piccole, ma dànno riflessi distinti. — Il massimo sviluppo assume il pinacoide }001{; le sue faccie sono leggermente ricurve verso (100) e dànno figure di riflessione. — Le faccie }115{ dànno riflessi sbiaditi, ma precisabili nettamente. — Vedasi per l'abito e il tipo di questa baritina la fig. 1.

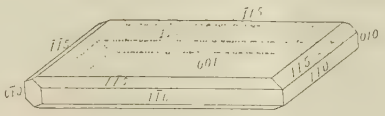


Fig. 1.

L'angolo (110) : (1$\bar{1}$0) venne determinato in 10 individui. Esso oscilla fra 79°.16′ e 79°.2′; e la sua media più probabile è 79°.5′.38″.

Questo angolo ancora risulta, misurandolo fra le sfaldature {110}. Ma questo valore che dànno le misure non corrisponde a quello dato da Helmhacker accettato anco dal Dana, che è 78°.22′.26″.

Si noti di più che secondo Samojloff l'incertezza di quest'angolo per la baritina pura è piccola, e sta cioè fra 78°.8′.46″ e 78°.35′.4″. — Si deve dunque concludere che la baritina di Boccheggiano non è assolutamente pura. Essa ha dato infatti notevoli traccie di calcio.

Facendo il polo del goniometro in (010), per semplicità delle misure, l'angolo orale di (115) misurato in 10 individui e 4 volte per ciascuno, varia da 13°.22′ a 14°.6′, e la media ne è di 13°.46′, mentre che la distanza polare sta fra 77°.23′ e 78°.5′.

I limiti tollerabili secondo le costanti di Samojloff sono invece 14°.38′ e 14°.44′.37″ per (115). Ma i limiti che si calcolano per (116) sono molto al di sotto delle nostre misure, cioè 12°.16′.31″ e 12°.22′.9″.

La nostra bipiramide è quindi indubbiamente vicinale di }115{ rappresentabile dal simbolo }2·2·11{, per cui l'angolo orale calcolato, secondo le costanti suaccennate, sta fra 13°.21′.10″ e 13°.27′.16″.

}115{ non è nuova per la baritina, ma rara; e la combinazione di Boccheggiano, credo, non sia stata osservata.

Per citare qualche esempio ecco alcuni casi in cui }115{ venne osservata nella baritina tabulare. Baritina di Beschert-Glück presso Freiberg (1) sviluppata secondo (001) con }115{ ma oltre di ciò }114{, }113{, }106{, }104{ ecc. La baritina tabulare di Harstigen (2) non ha }115{ ma }116{

(1) C. Düsing, Ueber Baryte verschiedener Fundorte Zeitschr. f. Krystall. *14*, 481.
(2) A. Hamberg, Mineral. Studien. Geol. Fören. Förh. 1889, *11*.

vicino a molte forme. Zimány (1) descrive varie baritine dell' Ungheria tabulari con {115} ma non sola, bensì accompagnata da {114}, {113} {I12}, {223}. Negri (2) nel suo dettagliato e accurato lavoro sulle baritine di Montecchio e Millesimo riferisce cristalli tabulari con {115}, ma questa bipiramide è accompagnata da diverse forme. Anche la baritina di Bergheim (3) (OberElsas) ha {115} ma non sola con {110} bensì con {116}, {114}, {113} e {112}. E così ancora Artini (4) riferisce sulla baritina di Vassera che è pure tabulare con {115} ma accompagnata da varie forme fra le quali {114}.

Non citerò baritina di altre località con (001) dominante e avente la forma {115}, quale p. e. la baritine di Guanaco nel Chilì (5), e di Körmöczbänya (6), basterà ricordare il lavoro di I. Samojloff (7) e quello già sopra citato, dove sono riferite varie baritine tabulari aventi {115} ma con l'abito non identico nè simile a quello di Boccheggiano.

Come ho detto {001} sono ricurve; il riflesso prodotto da queste faccie ha una ampiezza di 3° da una parte, cioè verso (100), e di 3°.20′ dall'altra, cioè verso ($\bar{1}$00), e complessivamente 6°.20′. Oltre di ciò la loro curvatura si manifesta anche verso (010), cosicchè parecchi individui, i più grandi, hanno l'apparenza di laminette cuneiformi emimorfe.

Come è noto l'associazione parallela della baritina è un fenomeno molto frequente. Nel campione di Boccheggiano non esistono due, tre, quattro o più individui che non siano in associazione parallela fra loro. Ma quello che è più interessante si è che oltre l'associazione parallela si manifesta anche un'associazione perpendicolare, sicchè i numerosi cristallini costituiscono una specie di cassettoni.

Inoltre come il parallelismo è puramente approssimato, lo è eziandio il perpendicolarismo, come parimenti lo è il parallelismo delle faccie (001) e (00$\bar{1}$).

In generale (001) è comune a più individui, e ne deviano di pochi gradi le due zone [110] e [1$\bar{1}$0]; in ispecie poi una di queste zone è comune, e ne deviano gli altri elementi. Così analogamente (001) di alcuni individui è perpendicolare a (001) di altri, compiendosi contemporaneamente la sovrapposizione di alcuni elementi.

(1) K. Zimány, Miner. Mitth. Zeitsch. f. Krystall. *23*, 500.

(2) G. B. Negri, *Sopra le forme cristalline della baritina di Montecchio e di Millesimo*. Riv. di Min. e crist. italiana di Panebianco, 1892, *11*, 3.

(3) I. Feurer, *Baryt von Bergheim bei Rappoltsweiler, Ober-Elsas*. Mitt. der geol. Landesanstalt. Els. Lothr. Strassburg, 1893, *4*, 89.

(4) E. Artini, *Barite di Vassera* (Varese). Rivista di Miner. e crist. italiana di Panebianco, 1896, *16*, 10.

(5) E. Kaiser, *Ueber die Mineralien der Goldlagerstätten bei Guanaco in Chile*. Sitzungsber. der Niederrhein. Gessell. für Natur. und Heilkunde. Bonn, 1899, 31.

(6) G. Mosez, Zeitschrift f. Krystall. *40*, 501.

(7) I. Samojloff, Verh. d. K. russ. min. Ges. 1900, *38*, 323; Zeitsch. f. Krystall. *36*, 172.

Per dare un semplice esempio di questa doppia associazione parallela e perpendicolare, ho riprodotto un gruppo di quattro individui nella fig. 2 e

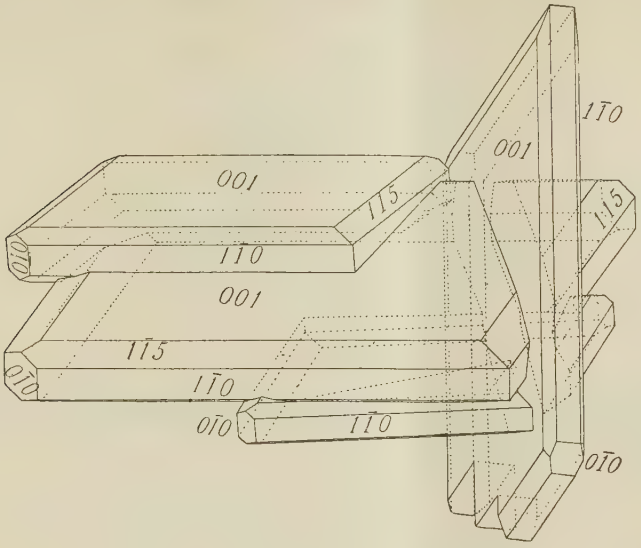


Fig. 2.

per più chiarezza anche la sua proiezione stereografica nella fig. 3.

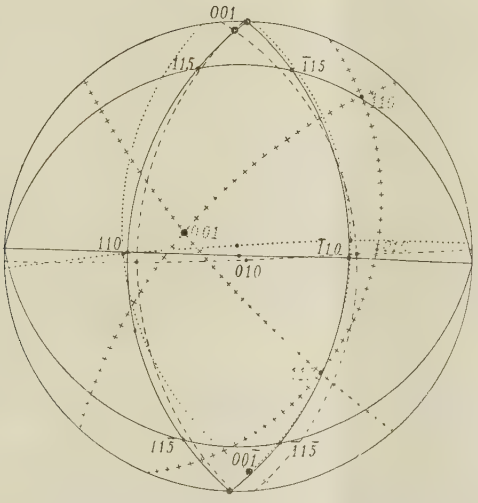


Fig. 3.

Ecco alcuni angoli dei tre individui I, II, e III in associazione press'a poco parallela:

$$(001)^{I} : (001)^{II} = 4°.31'.10''$$
$$(001)^{II} : (001)^{III} = 9.\ 16\ .50$$
$$(001)^{III} : (001)^{I} = 8.\ 12\ —$$

Con I è indicato il cristallo di mezzo, con II il cristallo inferiore e con III il cristallo superiore.

Tra le faccie dei prismi esistono queste relazioni:

$$(110)^{I} : (110)^{III} = 1°.37'.20'',$$
$$(\bar{1}10)^{I} : (\bar{1}10)^{II} = 3.\ 56.\ 40,$$
$$(110)^{I} : (110)^{II} = 5.\ 21.\ 30,$$
$$(110)^{I} : (110)^{III} = 5.\ 53.\ —;$$

e fra le zone:

$$[110]^{I} : [110]^{III} = 0.°30'—$$
$$[110]^{I} : [110]^{II} = 3.\ 31\ —$$
$$[110]^{II} : [110]^{III} = 4.\ 12$$
$$[001]^{I} : [001]^{III} = 8.\ 20$$

Nella fig. 3 le zone del IV cristallo sono tracciate con piccole croci. Vi si ricavano i seguenti angoli:

$$(001)^{I} : (001)^{IV} = 79°.25'.20'',$$
$$(001)^{II} : (001)^{IV} = 78.\ 33.\ 30,$$
$$(001)^{III} : (001)^{IV} = 84.\ 2\ — :$$

differenze queste che si hanno anche fra i cristalli in associazione parallela. Inoltre la faccia (110) del IV cristallo si trova nella zona [110] comune o quasi comune agli altri tre individui; infatti essa devia da questa zona del I e del III cristallo di 0°.31'.39'', e ($\bar{1}$10) del IV cristallo cade nella zona [05$\bar{1}$] del primo, come (110) del I cristallo si trova in vicinanza della zona [05$\bar{1}$] del IV individuo.

Con i molti esempî osservati nella baritina di Boccheggiano si può assicurare che come esiste un'associazione parallela, nella quale gli individui si uniscono in guisa che gli elementi omologhi o tutti o in parte si sovrappongono, esiste anche un'associazione o compenetrazione perpendicolare, nella quale un massimo numero possibile di elementi omologhi o eterogenei si sovrappongono.

La cosa non avrebbe interesse se gli esempî fossero isolati, e quindi fortuito fosse il fenomeno.

In analogia alla deviazione dal perfetto parallelismo o dalla assoluta perpendicolarità degli individui, sta intanto il fatto che le faccie {001} sono incurvate e che la curvatura loro importa complessivamente 6°.20'. Attribuendo alla associazione parallela una pura e semplice ragione meccanica, solo qualche elemento vicinale di (001), non tutti, può riuscire comune a più individui, da cui risulta la deviazione dall'assoluto parallelismo; la quale dovrebbe essere contenuta nel limite di $6°.20' \times 2 = 12°.40'$. Minore deviazione deve potersi avere, per questo fatto, nelle zone [110] e [1$\bar{1}$0], come

effettivamente anche risulta dalle osservazioni. Invocando la ragione meccanica per ispiegare la deviazione dall'assoluto perpendicolarismo, la curvatura delle faccie }001{ viene ottimamente in aiuto nella stessa guisa come per ispiegare la deviazione dal parallelismo assoluto.

II. *Gesso delle Cetine di Cortoniano (Chiusdino) in provincia di Siena.*

La miniera di antimonio delle Cetine è ricca di cristalli di gesso. Dapprima vi si rinvennero grandi cristalli sciolti, quasi esclusivamente nelle argille Eoceniche, che ricoprono il giacimento di antimonite. Ma codesti cristalli di gesso sono molto deturpati e non si prestano a misure goniometriche esatte.

Migliori cristalli trasparenti più piccoli si trovarono con la calcite, il quarzo, l'antimonite sviluppati secondo [001] (orientazione Miller). E. Artini (1) non ci diede le forme di questi cristalli, perchè venne in possesso di cristalli con faccie imperfette. All'opposto ne abbiamo uno studio accurato di R. Pelloux (2).

Bei cristalli di gesso parte sciolti e parte impiantati, ma facilmente isolabili, si rinvennero dippoi non con la antimonite ma con la valentinite, negli scavi successivi, che diedero un abbondante prodotto di quest'ultimo, quasi sempre polverulento e rare volte in cristalli, che sono aciculari e fini.

I cristalli di gesso trasparenti sviluppati secondo la zona [001] presentano precisamente le forme date da R. Pelloux. Ma ve ne sono anche di quelli tabulari secondo (010), e prismatici sviluppati secondo la zona $[\bar{1}01]$ con le forme predominanti }010{ e }111{.

Tali cristalli ultimi di piccole dimensioni (10 mm. al massimo), limpidissimi sono assai spesso geminati secondo l'asse di geminazione parallelo alla zona $[\bar{1}01]$ o, come torna lo stesso, secondo il piano di geminazione (101) e l'asse ad esso normale. E poichè questi ultimi presentano qualche particolarità, ripetuta nelle stesse condizioni in varî geminati, ho creduto di richiamare l'attenzione su di essi.

I due individui di un geminato di gesso sono effiggiati in proiezione ortogonale nella fig. 4, situati con la zona comune $[\bar{1}01]$ normalmente al piano del disegno, e tracciati diversamente, l'uno in linee grasse, l'altro in linee sottili, per rendere più comprensivo all'osservatore lo sviluppo di entrambi gli individui. Anche nella proiezione stereografica della fig. 5 si è tenuta la stessa orientazione della zona $[\bar{1}01]$, che si presta in questo caso per la misura degli angoli di posizione.

(1) E. Artini, *Appunti di mineralogia italiana*. R. Accad. dei Lincei. Rendiconti, 1894, II, 416; Rivista di miner. e cristall. italiana di Panebianco, XIV, pag. 75.

(2) R. Pelloux, *Appunti sopra alcuni minerali delle Cetine di Cotorniano presso Rosia*. R. Accademia dei Lincei. Rendiconti, 1901, II, pag. 10.

I due individui, come si vede nella fig. 4, non hanno per piano di associazione (101), ma una superficie, che sta fra (111) e (010); la detta superficie per di più non è piana.

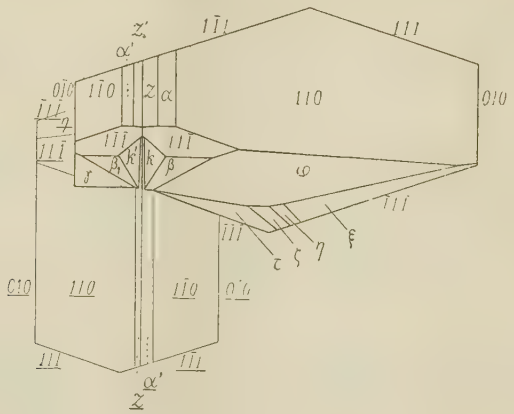


Fig. 4.

Nella zona [001] sono sviluppate le seguenti forme:

}010{ , }110{ , }210{ e }310{

nel primo individuo, e

}010{ , }110{ , e le faccie $(2\bar{1}0)$ e (310)

nel secondo.

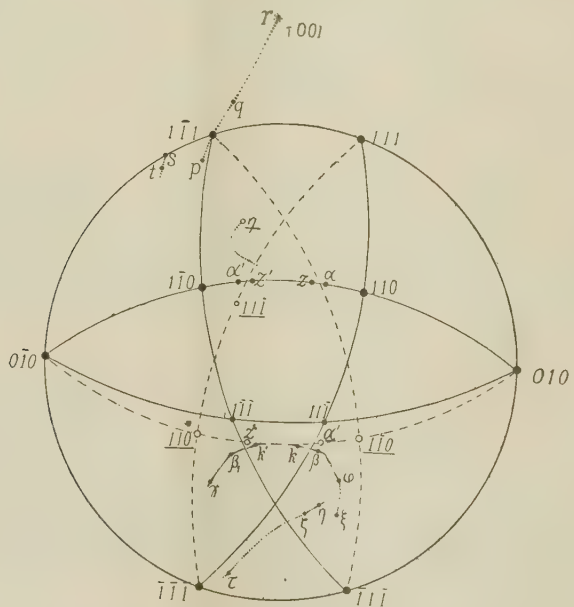


Fig. 5.

Nella zona $[\bar{1}01]$ si trovano rispettivamente nei due individui le forme:

}010{ e }111{

Il primo individuo ha oltre a ciò $(1\bar{1}\bar{1})$ e $(11\bar{1})$ e il secondo $(11\bar{1})$.

Questo per ciò che riguarda le forme e faccie principali, che determinano l'abito degli individui. Tutte queste faccie sono lucenti, piane, e dànno riflessi nitidi e precisi, come si vede nel qui unito quadro delle misure, vicino alle quali sono notati gli angoli di posizione calcolati in base alle costanti di Des Cloizeaux accolte da Dana (1).

$a:b:c = 0{,}68994:1:0{,}41241\,;\ \beta = 99°\,,\ 17'\,,\ 50''$

Faccie e simboli	Angoli di posizione misurati		Angoli di posizione calcolati	
	h	φ	h	φ
(111)	— 151°.50′	90°	— 151°.54′	90°
($\bar{1}1\bar{1}$)	— 18.10	90	— 18.06	90
($1\bar{1}\bar{1}$)	+ 38.13	34.41′ $\frac{1}{2}$	+ 38.15 $\frac{1}{3}$	34.45′
($11\bar{1}$)	— 38.13	34.41 $\frac{1}{2}$	— 38.15 $\frac{1}{3}$	34.45
(110)	— 131.37	49.02	— 131.50 $\frac{5}{6}$	49.04 $\frac{1}{3}$
($1\bar{1}0$)	+ 131.37	49.02	+ 131.50 $\frac{5}{6}$	49.04 $\frac{1}{3}$
a (210)	— 150.56 $\frac{1}{2}$	41.11	— 150.49 $\frac{2}{3}$	41.23 $\frac{1}{6}$
z (310)	— 159.23	39.14	— 159.35 $\frac{1}{6}$	39.23 $\frac{1}{6}$
ξ ($\bar{1}5\bar{5}$)	— 22.24	70.11	— 23.06 $\frac{5}{6}$	69.55 $\frac{1}{3}$
φ ($\bar{1}6\bar{5}$)	— 28.37	59.06	— 31.09 $\frac{1}{2}$	58.56 $\frac{1}{2}$
k (7.4.$\bar{1}0$)	— 13.34	39.14	— 14.04 $\frac{5}{6}$	38.56 $\frac{2}{3}$
k′ (7.$\bar{4}$.$\bar{1}0$)	+ 13.34	39.14	+ 14.04 $\frac{5}{6}$	38.56 $\frac{2}{3}$
ζ	— 11.31	66 —	— 11.30 $\frac{2}{3}$	66.00 $\frac{2}{3}$
η	— 17.19	63.38	— 17.40	62.51 $\frac{2}{3}$
β	— 24.59	44.35	— 25 02 $\frac{1}{6}$	44.20 $\frac{2}{3}$
β_1	+ 26.10	45.14	+ 26.15 $\frac{1}{2}$	45.23 $\frac{1}{3}$
τ	+ 12.02	84.32	+ 11.65 $\frac{5}{6}$	84.16
γ ($1\bar{9}\bar{8}$)	+ 28.38	60.08	+ 28.24 $\frac{1}{6}$	60.40
(*110*)	+ 48.13	49.05 $\frac{1}{2}$	+ 48.09 $\frac{1}{6}$	49.04 $\frac{1}{3}$
(*1$\bar{1}$0*)	— 48.27	49.05 $\frac{1}{2}$	— 48.09 $\frac{1}{6}$	49.04 $\frac{1}{3}$
$\underline{a}'$ (*2$\bar{1}$0*)	— 29.20	41.18	— 29.10 $\frac{1}{3}$	41.23 $\frac{1}{6}$
_ (*310*)	+ 20.28	39.17	+ 20.24 $\frac{5}{6}$	39.23 $\frac{1}{6}$
(*11$\bar{1}$*)	+ 141.32	34.40	+ 141.44 $\frac{2}{3}$	34.45
$\underline{\eta}$	+ 161.33	62.50	+ 162.20	62.51 $\frac{2}{3}$

Da questo quadro si rileva la esatta posizione relativa dei due individui aventi la zona [$\bar{1}$01] comune salvo pochi minuti di differenza. — Il calcolo per le faccie, il cui simbolo non si trova riportato nel quadro, venne eseguito in base ai seguenti simboli:

$\eta = (0.11.\bar{1}\bar{6})$, $\beta = (10.13.\bar{1}\bar{7})$, $\beta_1 = (9.13.\bar{1}\bar{6})$, $\tau = (\bar{1}\bar{5}.\bar{1}\bar{2}.\bar{2}0)$, $\zeta = (\bar{3}.12.\bar{2}\bar{6})$.

(1) A. Des Cloizeaux, Bull. soc. Miner. frs. *9*, 175; I. D. Dana, System of Miner. ediz. 1892, p. 933.

Il primo individuo del geminato ha verso il secondo una serie di faccie leggermente ricurve; fra le quali si è potuto fissare mercè riflessi distinti i luoghi k, k', β, β_1, φ, γ, ξ, η, ζ, τ, tracciati nelle figure 4 e 5. Nulla di analogo si osserva nel secondo individuo; ma la tendenza a dare lo stesso sviluppo si scorge nella faccia η con le sue vicinali, che sono situate in vicinanza dei luoghi α' e z' del I individuo.

I due luoghi k e k' corrispondono a faccie simmetriche con i simboli $(7.4.\bar{1}0)$ e risp. $(7.\bar{4}.\bar{1}0)$; infatti fra gli angoli di posizione misurati e quelli calcolati sono pochi minuti, 30′ nell'angolo orale h e 18′ nell'angolo polare φ.

I luoghi β e β_1 sono non simmetrici; l'uno corrisponde a una faccia $(10.13.\bar{1}7)$ l'altro a $(9.\bar{1}3.\bar{1}6)$; ma è molto probabile che esse siano vicinali di $(34\bar{5})$ risp. $(3\bar{4}\bar{5})$. Infatti pel simbolo $(34\bar{5})$ si hanno gli angoli di posizione calcolati $h = 26°.11'.40''$ e $\varphi = 44°.13'.10''$.

Il luogo ζ rappresenta una faccia dal simbolo $(\bar{3}.12.\bar{2}6)$: al simbolo $(\bar{1}4\bar{9})$ corrispondono gli angoli di posizione calcolati $h = -11°.6'\frac{2}{3}$ e $\varphi = 15°.50'\frac{1}{2}$.

Anche il luogo η può rappresentare una faccia del simbolo molto più semplice che $(0.11.\bar{1}6)$ ad essa attribuito, poichè al simbolo $(02\bar{3})$ corrispondono gli angoli calcolati $h = 17°.7'\frac{1}{2}$ e $\varphi = 62°.47'\frac{1}{2}$.

Malgrado gli indici semplici che con sufficiente approssimazione possono dare la posizione dei luoghi dei riflessi osservati e denominati con le lettere φ, ξ, ζ e η, tuttavia si può ammettere che questi riflessi corrispondono a faccie vicinali di un'unica, cioè $(01\bar{1})$. Infatti i riflessi φ, ξ, ζ, η sono collegati fra di loro da una figura luminosa radiante nelle zone $[100]$, $[011]$ e $[\bar{2}11]$. — E questa ipotesi prende piede quando si consideri il riflesso γ, il quale corrisponde a una faccia dal simbolo $(1\bar{9}8)$. Ora questa è pure vicinale e propria di $(01\bar{1})$, infatti anche in γ si osserva lo stesso riflesso radiante ma più sbiadito. — Con ciò si vuol dire che lo sviluppo del I individuo è simmetrico, benchè al primo aspetto esso non apparisca tale. Nulladimeno è giustificato attribuire senz'altro al gesso la simmetria prismatica come è stato sempre fatto.

Io già mi permisi di far notare [1] che si può dedurre da figure di corrosione naturali e artificiali su faccie normali a (010) del gesso, che vi deve mancare il piano di simmetria, e che l'unico elemento di simmetria nel gesso è l'asse binario. — La storia di questo problema è nota; io stesso la riassunsi in una mia precedente Nota. — Ora con gli esemplari di cristalli di gesso, di cui dispongo, provenienti dalle Cetine di Cotorniano, ribadisco la tesi che la simmetria del gesso non è prismatica ma monoclino-emimorfa.

(1) C. Viola, *Beitrag zur Symmetrie des Gypses*. Zeitsch. f. Krystallog. *35*. 220.

La faccia, su cui si osservano bellissime figure di corrosione naturali, è (001) del I individuo del nostro geminato, le quali sono figurate in proiezione sulla faccia (001) stessa nella fig. 6.

Le dette figure in rilievo sono formate da numerose faccette e striature, fra le quali si possono fissare i luoghi r, q, p, s, t fig. 5 con riflessi distinti. Le faccette x di dette figure, fig. 6, dànno un riflesso che, salvo pochi minuti, coincide col riflesso della faccia (111), mentre che le faccette y dànno un riflesso che si avvicina al riflesso della faccia (001). — Di più sulla faccia (001) predominano striature zz, il cui riflesso cade in vicinanza del riflesso di $(1\bar{1}1)$, ma devìa dalla zona $[\bar{1}10]$, cosicchè l'angolo che queste

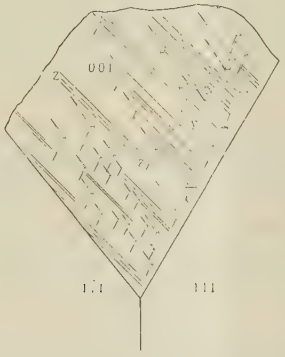


Fig. 6.

striature fanno con lo spigolo $(1\bar{1}1):(001)$ è di circa 6°, come si vede nella fig. 6 e nella proiezione stereografica fig. 5. — Mi pare quindi che questo fatto venga a confermare l'ipotesi da me fatta circa la simmetria del gesso.

E infine richiamo l'attenzione su un altro fatto che offrono i geminati di gesso, di cui qui è parola.

La faccia α' $(2\bar{1}0)$ del secondo individuo è anche faccia, ma vicinale, del primo individuo; e così analogamente la faccia z (310) del secondo individuo è anche faccia, ma vicinale, del primo individuo. Questo fatto è rappresentato nella fig 4; le due faccie α' e z del secondo individuo sono prolungate nel primo e stanno fra k e k'. Coprendo il secondo individuo, si ottengono i riflessi di queste faccie appartenenti al I individuo, e viceversa diaframmando il I individuo, si ottengono i riflessi prodotti da α' e z, e tali riflessi coincidono esattamente con i primi.

Questo fatto qui osservato nel gesso non riesce però del tutto nuovo. — Varî geminati presentano lo stesso fenomeno. — Come esempio io ricordo il geminato di Baveno nell'Adularia. — Gli angoli quivi sono: $(1\bar{1}0):(021) = 95°.17'.03''$, e nell'altro individuo $(\bar{1}\bar{1}0):(021) = 84°.42'.57''$. La differenza di questi due angoli è $10°.34'.6''$; ossia la faccia $(1\bar{1}0)$ di un individuo nel geminato di Baveno fa con la analoga faccia $(\bar{1}\bar{1}0)$ del secondo indi-

viduo 10°.34′.6″. Ora, il geminato di Baveno presenta varie faccie vicinali e anche una faccia vicinale che è comune ad entrambi, si trova nella zona $[(1\bar{1}0):(021)]$ e fa con $(1\bar{1}0)$ e $(\bar{1}\bar{1}0)$ circa 90°; come se la presenza di due faccie a indici molto semplici e quindi molto probabili facenti fra di loro un angolo piccolo, siano incompatibili senza faccie vicinali che le colleghino, le quali per ciò riescono molto probabili, benchè abbiano indici complicati. Io sono ben lontano dal trarre da questo fatto una legge, che dovrebbe dietro a sè averne molti; lascio piuttosto ad esso il peso che può avere.

Matematica. — *Applicazioni del calcolo delle variazioni alle equazioni differenziali che non coincidono con le equazioni aggiunte.* Nota di Guido Fubini, presentata dal Socio U. Dini.

Ho cercato di estendere alle equazioni differenziali lineari alle derivate parziali, che non coincidono con l'equazione aggiunta, le proprietà di cui godono le equazioni, che provengono da un problema di calcolo delle variazioni. Ne ho dedotto da un lato il teorema, di cui ci occuperemo al n. 1, e d'altro lato alcuni teoremi di esistenza per certi sistemi di equazioni alle derivate parziali, di cui ci occuperemo al n. 2.

1. Siano x, y coordinate cartesiane ortogonali; sia Γ un campo del piano (x, y), e c il suo contorno. Le funzioni, di cui ci occuperemo, siano finite e continue in Γ, incluso il contorno c, insieme a tutte quelle loro derivate, che ci occorreranno nelle deduzioni seguenti.

Siano u, v due funzioni di x, y; e sia

$$(1) \qquad \mathrm{F} = \sum \alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{r+s} u}{\partial x^r \partial y^s} \frac{\partial^{m+n} v}{\partial x^m \partial y^n}, \qquad (r+s \leq h \; ; \; m+n \leq k)$$

dove con α_{rs}^{mn} indico funzioni di x, y, con h, k numeri interi positivi, con u una fuzione di x, y per cui sian prefissati su c i valori, insieme a quelli delle prime $h-1$ derivate normali, con v una funzione di x, y per la quale sieno prefissati su c i valori, insieme a quelli delle prime $k-1$ derivate normali. La sommatoria del seconde membro della (1) si suppone fatta rispetto a qnei valori degli indici r, s, m, n per cui sono soddisfatte le:

$$r, s, m, n = \text{numeri interi non negativi}$$
$$r+s \leq h \; ; \; m+n \leq k.$$

Le α_{rs}^{mn} si immaginano funzioni fissate a priori; le u, v si immaginano invece funzioni variabili, soddisfacenti soltanto alle date condizioni su c,

e alle imposte condizioni di continuità e derivabilità in Γ e c. Posto

$$J(u, v) = \iint_\Gamma F\, dx\, dy, \tag{2}$$

scriviamo l'equazione

$$\delta J = 0. \tag{3}$$

Con integrazioni per parti si ottiene facilmente, in virtù delle condizioni imposte alla u su c [1], che

$$\iint_\Gamma \alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{r+s}(\delta u)}{\partial x^r\, \partial y^s} \frac{\partial^{m+n} v}{\partial x^r\, \partial y^s} = (-1)^{r+s} \iint_\Gamma \delta u \frac{\partial^{r+s}}{\partial x^r\, \partial y^s}\left[\alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{m+n} v}{\partial x^m\, \partial y^n}\right] dx\, dy$$

cosicchè sarà

$$\delta J = \iint_\Gamma \{\delta u\, G(v) + \delta v\, H(u)\}\, dx\, dy \tag{4}$$

dove

$$G(v) = \sum (-1)^{r+s} \frac{\partial^{r+s}}{\partial x^r\, \partial y^s}\left[\alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{m+n} v}{\partial x^m\, \partial y^n}\right] \tag{5}$$

$$H(u) = \sum (-1)^{m+n} \frac{\partial^{m+n}}{\partial x^m\, \partial y^n}\left[\alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{r+s} u}{\partial x^r\, \partial y^s}\right]. \tag{5}^{bis}$$

Affinchè dunque per certe funzioni u, v soddisfacenti alle condizioni imposte valga la (3), dovrà essere:

$$G(v) = 0 \tag{6}$$

$$H(u) = 0. \tag{7}$$

Noi dimostreremo ora:

I polinomî $G(v), H(u)$ *sono polinomî aggiunti.*

Infatti, per noti teoremi, entrambe le espressioni

$$(-1)^{r+s} u \frac{\partial^{r+s}}{\partial x^r\, \partial y^s}\left[\alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{m+n} v}{\partial x^m\, \partial y^n}\right] - \left[\alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{m+n} v}{\partial x^m\, \partial y^n}\right] \frac{\partial^{r+s} u}{\partial x^r\, \partial y^s}$$

$$(-1)^{m+n} v \frac{\partial^{m+n}}{\partial x^m\, \partial y^n}\left[\alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{r+s} u}{\partial x^r\, \partial y^s}\right] - \left[\alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{r+s} u}{\partial x^r\, \partial y^s}\right] \frac{\partial^{m+n} v}{\partial x^m\, \partial y^n}$$

si possono scrivere sotto la forma $\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y}$, dove P, Q sono polinomî in

[1] Da queste condizioni segue che δu, e le prime $h-1$ derivate normali di δu sono nulle su c, ossia che δu e le sue derivate parziali di ordine non maggiore di $h-1$ sono nulle su c.

u, v, e nelle loro derivate. Altrettanto avverrà della loro differenza, ossia di

$$\Delta_{rs}^{mn} = (-1)^{r+s} u \frac{\partial^{r+s}}{\partial x^r \partial y^s}\left[\alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{m+n} v}{\partial x^m \partial y^n}\right] - \\ - (-1)^{m+n} v \frac{\partial^{m+n}}{\partial x^m \partial y^n}\left[\alpha_{rs}^{mn} \frac{\partial^{r+s} u}{\partial x^r \partial y^s}\right]$$

e quindi anche di

$$\sum \Delta_{rs}^{mn} = u\,\mathrm{G}(v) - v\,\mathrm{H}(u).$$

Ciò dimostra appunto il teorema enunciato. *Resta così estesa ad equazioni differenziali non identiche alla corrispondente equazione aggiunta la proprietà di potersi dedurre da un problema di variazione.*

È però da osservarsi che questo teorema, che pure mi sembra abbastanza interessante, non corrisponde ad alcuna proprietà di minimo, e che il suo significato è semplicemente il seguente:

Se la u *soddisfa alla* $\mathrm{H}(u) = 0$, *il valore di* $\mathrm{J}(u, v)$ *è indipendente dalla speciale funzione* v *considerata, e dipende soltanto dalla* u, *e dai valori imposti su* c *alla* v, *e alle sue prime* $k - 1$ *derivate normali.*

Un teorema analogo vale se v *soddisfa alla* $\mathrm{G}(v) = 0$.

2. Ciononostante, dal precedente teorema si può dedurre qualche proprietà di minimo; e in particolare se ne può dedurre, se si ammette il principio di Dirichlet, qualche notevole teorema di esistenza.

Sia $\mathrm{L} = \mathrm{U} + \mathrm{V} + \lambda \mathrm{F}$, dove λ è una costante, U, V, F sono rispettivamente una forma quadratrica nella u e nelle sue derivate, una forma quadratica nella v e nelle sue derivate, e una forma bilineare della u e sue derivate, e della v e sue derivate. La L, considerata come forma quadratica complessivamente delle u, v, e delle loro derivate, sia una forma definita, p. es. una forma positiva.

Posto

$$\mathrm{J}(u, v) = \iint_{\Gamma} \mathrm{L}\, dx\, dy,$$

si scriva l'equazione:

$$\delta \mathrm{J} = 0.$$

Per i risultati precedenti questa equazione equivarrà alle:

$$(8) \qquad \begin{cases} h(u) + \lambda \mathrm{G}(v) = 0 \\ \lambda \mathrm{H}(u) + g(v) = 0, \end{cases}$$

dove le $\mathrm{G}(v)$, $\mathrm{H}(u)$ sono polinomî aggiunti. Ora, per le ipotesi fatte, nel caso attuale ha un significato effettivo il problema di Dirichlet per l'integrale $\mathrm{J}(u, v)$, il problema cioè di trovare le funzioni u, v, soddisfacenti

su c alle condizioni imposte, e facenti assumere a $J(u, v)$ il valore minimo. Il principio di minimo di Dirichlet dimostra anzi per tali sistemi (8) i teoremi di esistenza, relativi a problemi al contorno.

Se p. es. $h = k = 1$, e le U, V sono forme quadratiche definitive positive rispettivamente nelle $u, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}$ e nelle $v, \frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y}$, allora, qualunque sia F, la $L = U + V + \lambda F$ è *in generale* una forma definita positiva delle

$$u, v, \frac{\partial u}{\partial x}, \frac{\partial u}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y},$$

se λ è abbastanza piccolo.

Il principio di minimo dimostra dunque *generalmente* i teoremi di esistenza relativi al sistema (8), quando

1°) *λ è una costante abbastanza piccola.*

2°) *$h(u) = 0$, $g(v) = 0$ sono equazioni lineari ellittiche del 2° ordine, provenienti da un problema di variazione.*

3°) *$G(v)$, $H(u)$ sono polinomi lineari aggiunti del 2° ordine.*

4°) *Per le u, v sono prefissati i valori, che esse devono assumere su c.*

Fisica-matematica. — *Sull'isteresi magnetica.* Nota di U. Cisotti, presentata dal Corrispondente T. Levi-Civita.

In questa Nota mi propongo di applicare a qualche caso concreto i risultati generali cui sono pervenuto nella Nota precedente (1).

Vediamo anzitutto quale sia, in generale, il modo più conveniente per valutare le costanti a e b.

Si sieno determinate sperimentalmente n coppie di valori

$$F_i, r_i \ (i = 1, 2, \ldots, n)$$

per la forza coercitiva F ed il corrispondente magnetismo residuo r di un assegnato metallo.

Possiamo scrivere la (9), che è lineare in a e b, sotto la forma seguente:

$$\frac{r}{F} b - a = r.$$

Adottiamo il simbolo [ ] per indicare la somma di n espressioni che non differiscono tra loro che per l'indice variabile da 1 a n; p. es. [F] indichi brevemente la somma $F_1 + F_2 + \cdots + F_n$.

(1) Queste Rendiconti. Seduta del 5 aprile 1908, pp. 413-420.

I valori più convenienti delle incognite costanti a, b si ottengono mediante la risoluzione del sistema di equazioni lineari [1]

$$\left[\frac{r^2}{F^2}\right] b - \left[\frac{r}{F}\right] a = \left[\frac{r^2}{F}\right],$$
$$\left[\frac{r}{F}\right] b - na = [r].$$

Noti a e b, la (11) dà il valore di k e le (10), (12) e (13) dànno le $\Psi(y)$, $\Psi'(y)$, $\Psi(-y)$ e $\Psi'(-y)$.

Si hanno così tutti gli elementi per tracciare, per mezzo delle (7), i cicli corrispondenti ad una forza coercitiva F che soddisfaccia alla (17).

Esempi [2].

1°. *Filo di ferro dolce.* — Da uno studio sperimentale del chiarissimo prof. Lori [3] ho potuto ricavare per le costanti a e b i valori seguenti, applicando il metodo generale suesposto,

$$a = 1054,$$
$$b = 3{,}3.$$

Queste sarebbero le *costanti magnetiche* caratteristiche pel filo di ferro dolce.

La (11), per i valori trovati dà

$$k = \frac{3{,}3}{1054},$$

e le (10), (12) e (13) dànno

$$\Psi(y) = \frac{3{,}3\, y}{1054 + y} \quad ; \quad -\Psi(-y) = 1{,}1\left[\left\{1 + \frac{y}{1054}\right\}^3 - 1\right],$$
$$\frac{1}{k}\Psi'(y) = \frac{1}{\left(1 + \frac{y}{1054}\right)^2} \quad ; \quad \frac{1}{k}\Psi'(-y) = \left(1 + \frac{y}{1054}\right)^2.$$

Mediante queste possiamo formare la seguente tabella, che ci dà i valori di $\Psi(y)$, $-\Psi(-y)$, $\frac{1}{k}\Psi'(y)$, $\frac{1}{k}\Psi'(-y)$ per y positiva.

[1] Cfr. p. es. Pizzetti, *Trattato di Geodesia teoretica* (Bologna, 1905) pp. 304-305.

[2] Negli esempi che seguono intendiamo tutte le quantità espresse in unità del sistema C. G. S.

[3] *Le proprietà magnetiche del ferro dolce* (L'Elettricista, anno IV, nn. 2 e 4). Porgo i miei ringraziamenti al ch.mo prof. Lori che mi fu largo di notizie e consigli, specialmente per quanto riguarda la parte sperimentale della questione.

Tabella 1ª

y	$\Psi(y)$	$-\Psi(-y)$	$\frac{1}{k}\Psi'(y)$	$\frac{1}{k}\Psi'(-y)$
0	0	0	1,000	1,00
200	0,52	0,70	0,719	1,39
400	0,90	1,72	0.534	1,87
600	1,19	3,05	0,411	2,43
800	1,42	4,78	0,326	3,06
1000	1,60	6,93	0,265	3,76
1200	1,75	9,52	0,220	4,53
1400	1,88	12,62	0,185	5,38
1600	1,98	16,29	0,158	6,30
1800	2,08	20,54	0,137	7,29
2000	2,16	25,44	0,119	8,35

Chiamiamo x_a e x_d le ascisse dei punti del ramo ascendente e discendente di un generico ciclo; richiamando le (7) avremo

$$(7') \qquad \begin{cases} x_a = \dfrac{\Psi'(y)}{k}\,[\mathrm{F} - \Psi(-y)], \\ x_d = \dfrac{\Psi'(-y)}{k}\,[\Psi(y) - \mathrm{F}]. \end{cases}$$

A norma della (17) dovrà essere

$$1{,}1 \leq \mathrm{F} \leq 1{,}65.$$

Fissiamo ad es.

$$\mathrm{F} = 1{,}6.$$

Portando tale valore nelle (7′) e usufruendo dei valori della tabella 1ª possiamo formare la seguente

Tabella 2ª

y	x_a	x_d
0	1,60	— 1,60
200	1.65	— 1,50
400	1,77	— 1,30
600	1,91	— 0,99
800	2,07	— 0,55
1000	2,26	0,00
1200	2,44	0,67
1400	2,63	1,50
1600	2,82	2,39
1800	3,03	3,49

Coi valori di questa tabella, si può segnare il semiciclo contenuto nel semipiano delle ordinate positive. Per simmetria rispetto all'origine delle coordinate si ottiene il rimanente semiciclo.

La fig. 1 rappresenta appunto il ciclo ottenuto in tal modo.

La fig. 2 dà il disegno del corrispondente ciclo ottenuto dal prof. Lori nella citata esperienza.

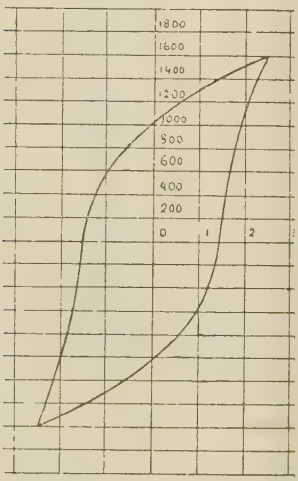


Fig. 1.

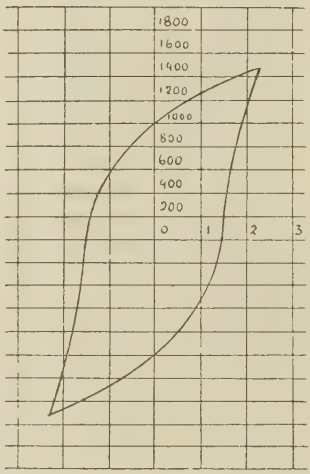


Fig. 2.

2°. *Filo d'acciaio temperato.* — Per un filo d'acciaio temperato si può prendere in cifra tonda

$$a = 600 \quad , \quad b = 30 .$$

La (11) allora dà

$$k = \frac{1}{20} ,$$

e le (10), (12) e (13)

$$\Psi(y) = \frac{30\,y}{600 + y} \quad , \quad -\Psi(-y) = 10\left[\left\{1 + \frac{y}{600}\right\}^3 - 1\right];$$

$$\frac{1}{k}\Psi'(y) = \frac{1}{\left(1 + \frac{y}{600}\right)^2} \quad , \quad \frac{1}{k}\Psi'(-y) = \left(1 + \frac{y}{600}\right)^2 .$$

Mediante queste espressioni possiamo formare la tabella seguente

Tabella 3ª

y	$\Psi(y)$	$-\Psi(-y)$	$\frac{1}{k}\Psi'(y)$	$\frac{1}{k}\Psi'(-y)$
0	0	0	1 000	1,000
100	4,2	5,8	0,726	1,360
200	7,5	13,7	0,562	1,776
300	10,0	23,7	0,442	2,240
400	12,0	36,2	0,360	2,776
500	13,6	51,6	0,296	3,360
600	15,0	70,0	0,250	4,000
700	16,1	91,7	0,212	4,694
800	17.1	117,0	0,182	5,444
900	18,0	146,2	0,160	6,250

Le (7′) determinano i due rami ascendente e discendente del ciclo, per una forza coercitiva F, che per la (17) deve soddisfare alla limitazione

$$10 \leq F \leq 15.$$

Si fissi per F un generico valore compreso tra 10 e 15. Ad ogni valore positivo di y le (7′) ci dànno i corrispondenti punti dei due rami del ciclo. A tal uopo basta usufruire dei valori forniti dalla tabella 3ª e procedere in modo analogo a quello tenuto nell'esempio precedente.

La figura 3 rappresenta due cicli ottenuti col metodo esposto e corrispondenti ai due valori limiti di F, cioè 10 e 15.

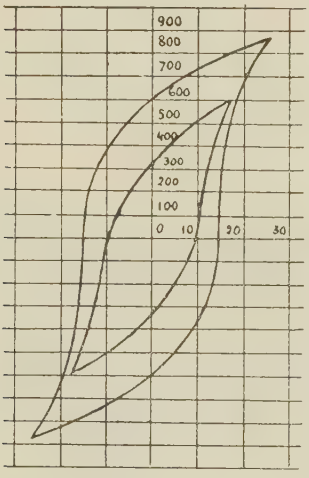


Fig. 3.

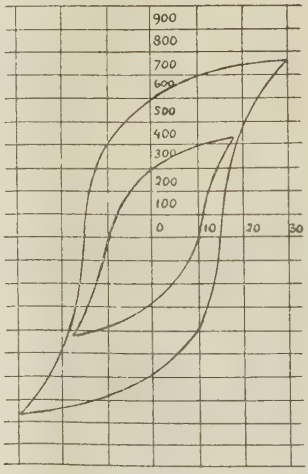


Fig. 4.

La figura 4 dà il fac-simile dei due corrispondenti cicli ottenuti dall'Ewing (1).

(1) *Magnetic induction in iron and other metals* (London, third edition, 1900), pag. 109.

Matematica. — *Sulle due funzioni a più valori costituite dai limiti d'una variabile reale a destra e a sinistra di ciascun punto.* Nota di W. H. Young, Sc. D., F. R. S., presentata dal Socio Salvatore Pincherle.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Astronomia. — *Orbita ellittica di (521) Brixia in base alle prime 4 opposizioni.* Nota di Emilio Bianchi, presentata dal Socio E. Millosevich.

Tutti i calcoli da me eseguiti su questo pianeta per le passate opposizioni ebbero a fondamento il sistema d'elementi che il prof. Millosevich dedusse dalle osservazioni fatte all'epoca della scoperta, utilizzando un intervallo di tempo di 84 giorni (da 18 gennaio a 11 aprile 1904).

Tale sistema d'elementi è il seguente:

1ª Opposizione — Sistema A_1

T	= 1904 febbraio 16,5 Berlino.	
M	= 35° 23′ 16″.3	
φ	= 16 16 26. 7	
μ	= 780. 873	
$\log \alpha$	= 0.438284	
Ω	= 90° 30′ 17″.3	eclittica 1910.0
i	= 10 29 27. 5	eclittica 1910.0
ω	= 312 19 51. 8	eclittica 1910.0
π	= 42 50 9. 1	eclittica 1910.0

Tenendo il debito conto delle perturbazioni subìte dal pianeta per opera di Giove e Saturno, si ottengono, per le successive opposizioni, i sistemi seguenti:

2ª opposiz. — Sistema A_2	3ª opposiz. — Sistema A_3	4ª opposiz. — Sistema A_4
T = 1905 Marzo 19.5	1906 giugno 2.5	1907 agosto 16.5 Berlino
M = 121° 22′ 41″.4	216° 38′ 32″.6	311° 56′ 0″.1
φ = 16 16 31. 1	16 15 47. 3	16 15 0. 6
μ = 780. 37029	780. 12109	780. 27540
$\log \alpha$ = 0.438471	0.438563	0.438506
Ω = 90° 29′ 34″.6	90° 28′ 56″.2	90° 28′ 50″.0 (eclittica 1910.0)
i = 10 29 23. 8	10 29 27. 9	10 29 26. 6 (eclittica 1910.0)
ω = 312 25 37. 8	312 29 50. 5	312 31 49. 8 (eclittica 1910.0)
π = 42 55 12. 4	42 58 46. 7	43 0 39. 8 (eclittica 1910.0)

Le osservazioni fatte in 4ª opposizione (1907 agosto) dimostrarono la necessità di apportare ormai a questi elementi quella correzione che valesse a dare all'orbita del pianeta un assestamento quasi definitivo.

La presente Nota riassume appunto i risultati ottenuti nel calcolo della correzione agli elementi che fu fatta col metodo dei coefficienti differenziali.

Osservazioni utilizzate. — Del pianeta, per quanto è giunto a mia conoscenza, abbiamo 30 osservazioni di prima opposizione, 8 di seconda, 2 di terza e 11 di quarta.

Ma non tutte furono utilizzate nel presente lavoro; poichè la deduzione dei luoghi normali fondamentali fu da me basata soltanto sulle osservazioni fatte in prossimità dell'osculazione di ognuno dei 4 sistemi precedenti, eliminando in tal modo l'influenza di vizî causati dalle perturbazioni nei luoghi troppo lontani dall'osculazione, ed avendo invece la massima cura nel discutere tali osservazioni, specie nei riguardi delle stelle di riferimento.

Ecco senz'altro le opposizioni utilizzate:

1ª Opposizione.

Data	Osservatore	Osservatorio	Tempo medio locale	α app.	log. p. Δ	δ app.	log. p. Δ
1904 Febbraio						+	
			h m s	h m s		° ′ ″	
7	Luther	Düsseldorf	8 25 21	5 2 31.51	8ⁿ.710	25 20 29.6	0.583
10	Palisa	Vienna	9 36 26	4 19.76	9 .303	34 24.7	.562
12	Bianchi	Roma C. R.	7 34 36	5 37.61	8ⁿ.064	43 5.5	.384
12	Palisa	Vienna	9 50 23	5 40.80	9 .369	25 43 26.8	.573
16	Bianchi	Roma C. R.	6 50 53	8 37.93	8ⁿ.888	26 0 22.7	.383
18	Luther	Düsseldorf	8 23 40	10 22.54	9 .045	9 7.9	.578
19	Palisa	Vienna	9 14 51	5 11 15.99	9 .332	26 13 15.7	0.556

2ª Opposizione.

1905 Marzo						+	
			h m s	h m s		° ′ ″	
11	Palisa	Vienna	14 29 24	13 7 50.55	8 .812	8 40 51.0	0.741
25	Millosev.	Roma C. R.	8 41 10	12 57 25.36	9ⁿ.591	10 1 0.2	.717
25	Simonin	Nizza	10 40 9	57 20.43	9ⁿ.356	1 31 2	.703
28	»	»	10 56 11	54 51.49	9ⁿ.246	17 7.5	.694
30	»	»	10 39 59	53 11.92	9ⁿ.274	26 55.4	.693
30	Palisa	Vienna	15 3 44	53 3.91	9 .412	27 41.9	.750
31	»	»	14 40 18	12 52 14.48	9 .367	10 32 17.6	0.745

3ª Opposizione.

1906 Maggio						−	
			h m s	h m s		° ′ ″	
22	Millosev.	Roma C. R.	10 6 56	16 16 41 38	9ⁿ.389	14 28 7.2	0.847
22	Zappa	»	10 30 31	16 16 40.47	9ⁿ.311	14 28 5.9	0.853

4ª Opposizione.

Data	Osservatore	Osservatorio	Tempo medio	α app.	log. p. Δ	δ app.	log. p. Δ
1907 Agosto			h m s	h m s		— ° ′ ″	
10	Zappa	Roma C. R.	12 16 41	22 22 5.72	9ª.040	25 36 15.6	0.905
13	Antoniazzi	Padova	12 52 57	19 49.27	7ª.530	26 4 20.7	.919
14	Zappa	Roma C. R.	12 3 43	19 4.00	8ª.992	26 13 10.7	.908
14	Antoniazzi	Padova	12 46 1	19 2.53	7ª.904	26 13 27.0	.920
17	»	»	13 3 5	22 16 35 51	8.741	26 40 17.6	0.919

Luoghi normali fondamentali. — Se si paragonano tali osservazioni colle effemeridi che discendono dai 4 sistemi precedenti, si ottengono, nel senso: osservazione-calcolo, gli scarti qui sotto riportati:

Data	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$	Data	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$	Data	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$	Data	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$
1904 Febb.	s	″	1905 marzo	s	″	1906 magg.	s	″	1907 agos.	s	″
7	+ 0.33	+ 3.1	11	− 11.99	+ 100.7	22	− 10.78	+ 67.9	10	+ 64.62	+ 194.7
10	.31	1.6	25	12.57	102.0	22	− 10.76	+ 68.5	13	65.47	185.8
12	.35	2.2	25	12.72	101.3				14	65.81	180.7
12	.18	2.1	28	12.70	101.1				14	65.88	181.2
16	.34	3.2	30	12.83	103.0				17	+ 66.80	+ 171.9
18	.13	4.9	30	12.73	104.1						
19	+ 0.25	+ 3.2	31	− 12.84	+ 101.4						

Ridotti gli scarti $\Delta\alpha$ al cerchio massimo e tenendo conto della variazione media diurna di $\Delta\alpha . \cos\delta$ e $\Delta\delta$, si conclude in definitivo coi valori seguenti:

1904 Febbraio 16.5	$\Delta\alpha\cos\delta$ = + 0.244 s = + 3.7 ″	$\Delta\delta$ = + 2.9 ″
1905 Marzo 25.5	= − 12.400 = − 186.0 ″	= + 101.9 ″
1906 Maggio 22.5	= − 10.430 = − 156.5 ″	= + 68.2 ″
1907 Agosto 14.5	= + 59.066 = + 886.0 ″	= + 181.6 ″

che costituiscono appunto i termini noti delle equazioni risolutive del problema.

Se detti scarti si applicano alle effemeridi del pianeta si ottengono come luoghi normali fondamentali:

I) 1904 Febbraio 16.5	α_{vera} = 77° 12′ 9.9 ″	δ_{vera} = + 26° 1′ 20.4 ″
II) 1905 Marzo 25.5	= 194. 19. 29.0	= + 10. 1. 50.9
III) 1906 Maggio 22.5	= 244. 9. 7.7	= − 14. 28. 0.2
IV) 1907 Agosto 14.5	= 334. 45. 57.4	= − 26. 13. 5.5

Equazioni di condizione. — Il calcolo dei coefficienti differenziali delle equazioni di condizione fu fatto secondo il formulario proposto dall' Oppolzer;

e si ottenne il seguente sistema di relazioni fra i termini noti e le incognite del problema:

COEFFICIENTI LOGARITMICI.

| | | |

Trasformati i due valori $d\Phi$ e $d\Psi$ nei corrispondenti $d\pi$ e $d\varphi$, si ottengono adunque le seguenti correzioni definitive agli elementi del pianeta:

$$\begin{aligned} di &= +0.\,2.89 \\ d\Omega &= +0.\,21.32 \\ d\pi &= -8.\,26\,49 \\ d\varphi &= +0.\,35.05 \\ d\mu &= +\ 0.43793 \\ dL &= -0.\,26.17 \end{aligned}$$

Se deduciamo il sistema dei residui forniti per una parte dalle equazioni di condizione e per l'altra dalla rappresentazione dei luoghi normali fondamentali cogli elementi così corretti, otteniamo:

Luogo normale	$\Delta\alpha \cos\delta$	$\Delta\delta$
I	$+0.''7$	$-0.''4$
II	$+0.7$	$+0.6$
III	-0.6	-0.7
IV	0.0	$+0.4$

Luogo normale	$\Delta\alpha \cos\delta$	$\Delta\delta$
I	$+1.''1$	$-0.''1$
II	$+1.0$	$+0.2$
III	-2.0	-0.7
IV	$+0.4$	$+1.2$

in accordo soddisfacente nei limiti d'approssimazione delle tavole numeriche a 6 decimali usate nella rappresentazione dei luoghi normali.

La grande piccolezza dei residui ottenuti dopo la correzione dell'orbita ci permette di fare alcune considerazioni.

Anzitutto tale piccolezza sta a dimostrare l'alto grado di fiducia che meritano i luoghi normali posti a fondamento della correzione. Poichè è vero che il numero delle equazioni di condizione supera solo di due quello strettamente necessario alla soluzione del problema (e che conduce quindi alla nullità dei residui), ma è altrettanto vero che una sensibile incertezza anche in una sola coordinata di uno dei luoghi normali avrebbe viziato il sistema delle incognite per modo che, passando alla rappresentazione, i residui sarebbero risultati inevitabilmente assai superiori.

Quando poi si consideri che alle 4 date dei luoghi normali corrispondono per l'anomalia vera del pianeta i valori:

$$\begin{aligned} &\text{I} \quad v = 60^\circ \\ &\text{II} \quad = 145 \\ &\text{III} \quad = 201 \\ &\text{IV} \quad = 282 \end{aligned}$$

quando si pensi cioè alla grandzza dell'arco d'orbita eliocentrico abbracciato dai luoghi normali ed ancora al fatto che ognuno di essi giace in quadrante

diverso, è lecito concludere che le correzioni desunte per gli elementi debbono essere assai vicine alla verità.

Applicate le correzioni ottenute al sistema d'elementi osculanti in 4ª opposizione, e trasformatolo poscia dall'equatore all'eclittica, si ha:

$$
\begin{aligned}
T &= 1907\ \text{Agosto}\ 16\ 5\ \text{Berlino} \\
M &= 312°.10'.23''.2 \\
\varphi &= 16.\ 15.\ 35.\ 7 \\
\mu &= 780.\ 71333 \\
\log.\, a &= 0.4383433 \\
\Omega &= 90.\ 28.\ 54.\ 3 \\
i &= 10.\ 29.\ 36.\ 2 \\
\omega &= 312.\ 23.\ 17.\ 0 \\
\pi &= 42.\ 52.\ 11.\ 3
\end{aligned}
\Bigg\} \text{eclittica 1910.0}
$$

che saranno gli elementi coi quali verrà eseguito ogni calcolo ulteriore sul pianeta.

I dettagli del presente lavoro saranno pubblicati nel prossimo volume delle Memorie del R. Osservatorio al Collegio Romano.

Meteorologia matematica. — *Contributo alla spiegazione degli aloni: la deviazione minima con riflessioni interne nei cristalli.* Nota di Giovanni Zappa, presentata dal Socio Elia Millosevich.

Il prof. Pernter in una sua Memoria (1): *Erklärung des fälschlich « weisser Regenbogen » benannten Bouguer'schen Halos*, riprende l'ipotesi appena accennata per la prima volta dal Brandes (2) che gli aloni generalmente bianchi osservati nei mari polari sieno dovuti a cristalli di ghiaccio anzichè a goccie d'acqua. Ora per la piena applicazione di questa ipotesi è necessario fare uno studio sistematico della deviazione minima quando sia accompagnata da riflessioni nell'interno dei cristalli, e tale compito appunto ci siamo prefissi col presente lavoro.

Per semplicità considereremo addirittura le sezioni cristalline e così parleremo di poligoni lati ed angoli anzichè di prismi faccie e diedri.

Assumiamo come positiva la deviazione $< 90°$ che renderebbe nullo l'angolo di incidenza esterno e allora diremo positiva la deviazione $< 180°$ che il raggio luminoso subisce per una riflessione interna, quando lascia la normale alla retta di riflessione dalla parte opposta a quella dalla quale aveva

(1) Kais. Akad. Wissensch. in Wien; Mathem.-naturwiss. Klasse, Bd XIV, Abt II*a*, Juli 1905.

(2) Gehler's Lexicon, Bd VII, 2 Abt, pag. 1329.

la normale al lato di incidenza, quando su di esso è venuto a battere (tale è ad esempio la deviazione ABC della fig. 1), e negativa quella per una riflessione in cui la normale alla retta di riflessione resta dalla stessa parte, dalla quale era la normale al lato di incidenza, come per esempio la ABC nella fig. 2. In tale ipotesi la deviazione subìta in una riflessione dall'angolo di incidenza $|i|$ è $\pm\{\pi - 2|i|\}$, in cui dovremo prendere il segno $+$ se la riflessione ha dato una deviazione positiva (riflessione positiva) e il segno $-$ se la riflessione ha dato una deviazione negativa (riflessione negativa) e la deviazione complessiva subìta in n riflessioni è

$$p\pi - 2\Sigma i,$$

in cui p è la differenza algebrica tra il numero delle riflessioni positive (minuendo) e quello delle riflessioni negative (sottraendo) e ciascun i ha il

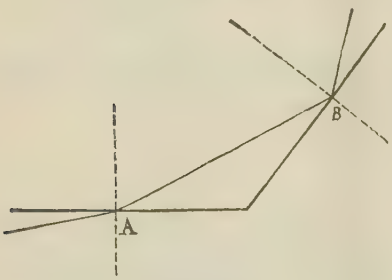


Fig. 1.

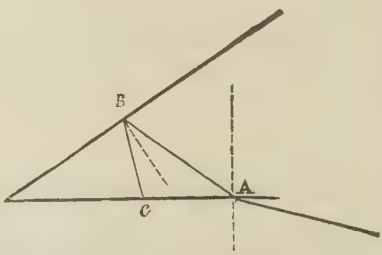


Fig. 2.

segno della corrispondente deviazione; infine la deviazione subìta nelle due rifrazioni estreme è

$$i - r \pm (i' - r')$$

in cui i è l'angolo di incidenza interna, r il relativo angolo di rifrazione, i' l'angolo di emergenza e r' il relativo angolo di incidenza interna, e va preso il segno $+$ o il segno $-$ a seconda che l'ultimo angolo di incidenza possa produrre in una riflessione una deviazione positiva o negativa.

Dunque la deviazione totale è

$$D = i - r \pm \{i' - r'\} - 2\sum_{1}^{n} i_i + p\pi.$$

Introduciamo ora gli angoli dei poligoni. Nella successione di due deviazioni dello stesso segno e dagli angoli di incidenza rispettivamente i_1 e i_2 traverso l'angolo A (fig. 3) è

a) $$A = i_1 + i_2.$$

Nella successione invece di due deviazioni di segno contrario (fig. 4)

b) $$A = |i_2 - i_1|$$

per cui

$$D = i \pm i' + p\pi - \sum_{1}^{n+1} A .$$

in cui p ha il significato già detto, i' ha il segno $+$ o $-$ a seconda che la deviazione $< 90°$ che porterebbe il raggio emergente sulla normale alla faccia di uscita è negativa o positiva e la Σ va estesa a tutti gli angoli A traversati dal raggio, de' quali devono avere il segno $+$ quelli traversati nell'andare da una riflessione positiva a un'altra positiva, il segno $-$ quelli traversati nell'andare da una riflessione negativa a un'altra negativa, mentre quelli traversati nell'andare da una riflessione positiva a una negativa o viceversa hanno il segno della deviazione maggiore (per gli angoli estremi

Fig. 3.

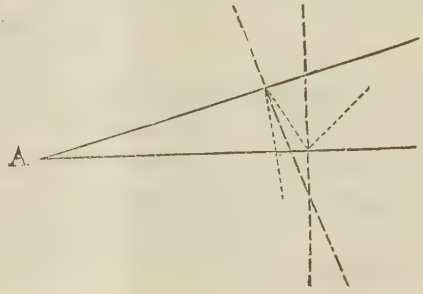


Fig. 4.

una delle riflessioni da considerare è quella che verrebbe prodotta in luogo della rifrazione).

D'altra parte si ha:

$$r \pm r' = \Sigma A_i$$

in cui A_1 ha il segno di r nell'espressione $A_1 = f(r, i_1)$ del tipo *a*) o *b*); A_i ha il segno opposto a quello dato dal prodotto dei segni di i_{i-1} nell'espressione $\sum_{1}^{i-1} A_s = f(r, i_{i-1})$ e nell'espressione di $A_i = f(i_{-1}, i_i)$.

Ora con le formole

(1) $$r \pm r' = \Sigma_r A_r$$

(2) $$i - \operatorname{arcsen}(n \operatorname{sen} r) = 0 \qquad (3) \qquad i' - \operatorname{arcsen}(n \operatorname{sen} r') = 0$$

in cui n è l'indice di rifrazione,

(4) $$D = i + i' + p\pi - \Sigma_s A_s$$

si giunge subito alla condizione di minimo col metodo ordinario dei moltiplicatori di Lagrange.

Così si ottiene che, perchè possa aversi una condizione di minimo, se è

$$D = i + i' + p\pi - \Sigma_s A_s$$

deve essere

$$r + r' = \Sigma_r A_r$$

e se è

$$D = i - i' + p\pi - \Sigma_s A_s$$

deve essere

$$r - r' = \Sigma_r A_r .$$

Allora la condizione di minimo è

$$\frac{\cos r}{\cos i} = \frac{\cos r'}{\cos i'}$$

ed essa con

$$\frac{\operatorname{sen} r}{\operatorname{sen} i} = \frac{\operatorname{sen} r'}{\operatorname{sen} i''}$$

dà $r = r'$ e quindi $i = i'$, nella quale rientra la $r = i$ $r' = i'$, poichè porta seco

$$i = r = 0 \qquad i' = r' = 0 .$$

Quando si abbia

$$r + r' = \Sigma A \qquad D = i + i' + p\pi - \Sigma A$$

la condizione

$$r = r'$$

dà un vero e proprio minimo, mentre quando si abbia

$$r - r' = \Sigma A \qquad D = i - i' + p\pi - \Sigma A$$

la condizione

$$r = r'$$

per essere $\Sigma_r A_r =$ costante, o è $\Sigma_r A_r \neq 0$ e allora non si hanno soddisfatte le condizioni di minimo o è $\Sigma A = 0$ e allora si ha costantemente

$$D = p\pi - \Sigma A$$

e non si ha nessuna colorazione in un raggio bianco che abbia attraversato il poligono. Che infine si tratti proprio di un minimo e non di un massimo si ha del segno positivo della derivata seconda di D: consideriamo di fatti D, i, r, ad esempio come funzione di r' allora si ha

$$\frac{d^2 D}{dr'^2} = n \left\{ \frac{1}{\cos i} \left[-\operatorname{sen} r + \frac{n \cos^2 r}{\cos^2 i} \operatorname{sen} i \right] + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{\cos i'} \left[-\operatorname{sen} r' + \frac{n \cos^2 r'}{\cos^2 i'} \operatorname{sen} i' \right] \right\}$$

la quale relazione per $i = i'$ e $r = r'$ è positiva.

Abbiamo visto che se è

$$D = i + i' + p\pi - \Sigma A$$

deve essere, perchè si possa avere il minimo di deviazione,

$$r + r' = \Sigma A$$

mentre se è

$$D = i - i' + p\pi - \Sigma A$$

deve essere

$$r - r' = \Sigma A = 0$$

nel primo caso si ha un vero e proprio minimo e il raggio se bianco all'entrata esce colorato dal cristallo, nel secondo si ha costantemente una determinata deviazione e il raggio esce dal cristallo ancora bianco; ebbene vediamo di determinare in quali condizioni di riflessioni interne e di uscita del raggio si presenta ciascuno di questi due casi.

La distinzione fatta di riflessioni positive e negative ci porta per comodità a dire che si ha un'inversione quando si passa da una riflessione della prima specie a una della seconda o viceversa, sia per le riflessioni che realmente avvengono, sia per quelle che si produrrebbero sul primo o sull'ultimo lato quando il raggio fosse già nell'interno del poligono o vi restasse: l'effetto di una inversione è identico nella forma delle due espressioni

$$D = i + i' + p\pi - \Sigma_s A_s \quad r \pm r' = \Sigma_r A_r$$

che ci interessano.

Se non si ha nessuna inversione o un numero pari di esse si ha

$$D = i + i' + p\pi - \Sigma_s A_s$$

se si ha un numero dispari di inversioni si ha

$$D = i - i' + p\pi - \Sigma_s A_s$$

qualunque sia il numero delle riflessioni interne; dunque il numero delle riflessioni interne non ha nessun influsso sul segno di i' nell'espressione di D.

Se non si ha nessuna inversione o un numero pari di esse e il numero delle riflessioni interne è pari si ha

$$r + r' = \Sigma_r A_r$$

se invece è dispari si ha

$$r - r' = \Sigma_r A_r .$$

Se si ha un numero dispari di inversioni si ha

$$r + r' = \Sigma_r A_r$$

per un numero dispari di riflessioni e

$$r - r' = \Sigma_r A_r$$

per un numero pari; cioè se il numero delle riflessioni aumentato (o diminuito) di quello delle inversioni è pari si ha

$$r + r' = \Sigma_r A_r$$

se invece è dispari si ha

$$r - r' = \Sigma_r A_r .$$

Dunque possiamo concludere che:

Una deviazione minima si ha soltanto con un numero pari di riflessioni interne, se in tal caso il numero delle inversioni è pari si ha un vero e proprio minimo, mentre se è dispari si può avere una deviazione costante e il raggio resterà bianco all'uscita purchè sia altresì

$$r - r' = \Sigma A \equiv 0 .$$

Esaminiamo ora più da vicino i due casi:

Se i' è negativo e si ha la deviazione costante, tale deviazione a meno di multipli di 2π è uguale all'angolo formato dal lato di entrata con quello di uscita.

Se i' è positivo, dalle formole che definiscono il minimo si ha

$$2i = \Sigma_s A_s - p\pi - D$$

$$2r = \Sigma_r A_r$$

e se ne traggono per

$$\alpha = \tfrac{1}{2} \{ \Sigma_s A_s - D \}$$

$$\beta = \tfrac{1}{2} \Sigma_r A_r$$

le relazioni

$$\operatorname{sen} i = \operatorname{sen}\left(\alpha - \frac{p}{2}\pi\right)$$

$$\operatorname{sen} r = \operatorname{sen} \beta$$

donde la formola che lega gli A corrispondenti a un minimo con la deviazione relativa

$$\operatorname{sen}\left(\alpha - \frac{p}{2}\pi\right) = n \operatorname{sen} \beta$$

e poichè se a sono le riflessioni positive e b le negative per esser nel caso presente

$$a + b = 2k$$

deve essere anche

$$a - b \equiv p = 2k_1 ,$$

la relazione data sopra diventa per

$$p = 4k$$

la

$$\operatorname{sen} \alpha = n \operatorname{sen} \beta$$

e per

$$p = 4k + 2$$

la

$$\operatorname{sen} \alpha = - n \operatorname{sen} \beta .$$

E si ha poi:

La deviazione minima, sempre per i' positiva, è uguale a meno di multipli di 2π al doppio dell'angolo di incidenza aumentato o diminuito dell'angolo formato dal lato di entrata con quello di uscita, a seconda che i due raggi, l'incidente e l'emergente si incontrano all'esterno o all'interno del quadrilatero formato dai due lati e dalle loro normali.

D'altra parte si può affermare:

Per avere un'inversione è necessario ma non sufficiente che l'angolo traversato sia $< 90°$, è necessario e sufficiente che detto angolo sia minore di uno degli angoli delle riflessioni sui suoi lati.

Stabilite così le relazioni e le norme generali sia per determinare tutte le deviazioni minime che può produrre un dato cristallo, sia per vedere se una data deviazione minima può esser prodotta da un dato cristallo, sia per definire entro certi limiti il cristallo che può dare una data deviazione, passiamo a un metodo per le condizioni di minimo, particolare sì, ma utile in molti casi.

Dalle condizioni

$$i = i' \qquad r = r'$$

segue che se i due lati di entrata e di uscita del raggio sono disposti simmetricamente rispetto ad un asse di simmetria di tutto il poligono, tutto il cammino del raggio dev'essere simmetrico rispetto allo stesso asse, e poichè il numero delle riflessioni dev'essere pari, il raggio dovrà attraversare normalmente questo asse. Dunque tracciando gli assi di simmetria del poligono e partendo dai segmenti normali ad essi e continuando il cammino da ambo le parti si hanno sempre minimi di deviazioni (1).

Per la spiegazione degli aloni il caso che importa di più è quello che presenta due sole riflessioni, poichè produce meno dispersione di luce: di esso quindi tratteremo diffusamente.

Se nessuna inversione si presenta nell'interno del cristallo sarà

$$D = i + i' + p\pi - \Sigma_s A_s$$
$$r + r' = \Sigma_r A_r$$

dunque si tratta di un vero e proprio minimo e ad esso corrisponde

$$D = 2i + 2\pi - (A_1 + A_2 + A_3)$$

mentre

$$r + r' = A_1 - A_2 + A_3 .$$

(1) Vedi Sella, Rend. Linc., vol. VII, 2° sem., pag. 300.

Se si presenta una inversione si ha

$$D = i - i' + p\pi - \Sigma_s A_s$$
$$r - r' = \Sigma_r A_r$$

e quando sia

$$r - r' = \Sigma_r A_r \equiv 0$$

sarà

$$D = p\pi - \Sigma A.$$

L'inversione può avvenire nell'andare alla prima riflessione, tra la prima e la seconda riflessione o dopo la seconda; nel primo caso si ha

$$D = -2\pi - [\pm A_1 - A_2 - A_3]$$

nel secondo

$$D = -[A_1 \pm A_2 - A_3]$$

nel terzo

$$D = 2\pi - [A_1 + A_2 \pm A_3].$$

Se si hanno due inversioni abbiamo ancora un vero e proprio minimo con la colorazione del raggio, e secondo che le due inversioni avvengano una prima della prima riflessione e una tra la prima e la seconda o tra la seconda e la terza oppure una tra la prima e la seconda e una dopo la seconda riflessione otteniamo le formole che seguono:

Nel primo caso è

$$D = 2i - [\pm A_1 \pm A_2 + A_3]$$

e

$$r = \tfrac{1}{2}[\pm A_1 \pm A_2 + A_3];$$

nel secondo è

$$D = 2i - 2\pi - [\pm A_1 - A_2 \pm A_3]$$

e

$$r = \tfrac{1}{2}[\pm A_1 \pm A_2 \pm A_3];$$

nel terzo è

$$D = 2i - [A_1 \pm A_2 \pm A_3]$$

e

$$r = \tfrac{1}{2}[A_1 \pm A_2 \pm A_3].$$

Se si hanno infine tre inversioni un caso solo può presentarsi, quello dato dalle formole

$$D = -[\pm A_1 \pm A_2 \pm A_3].$$
$$r = \tfrac{1}{2}[\pm A_1 \pm A_2 \pm A_3].$$

E passiamo da ultimo ad applicare le formole stabilite ad alcune delle forme cristalline usate dal Pernter [loc. cit.] per lo studio degli aloni; come abbiamo fatto sin qui continueremo a considerare i poligoni sezioni.

Il quadrato: gli angoli traversati dal raggio sono o di 90° o di 0° quindi nella condizione di minimo è

$$r = k\,45°$$

con k uguale a 0, a 1, a 2 o a 3.

Allora

$$\text{sen } r = 0 \quad \text{o} \quad \text{sen } r = 0.707 \quad \text{o} \quad \text{sen } r = 1.$$

E scartando l'ultimo caso, si ha o $i = 0$ o per $n = 1{,}307$ (indice di rifrazione del ghiaccio per il rosso)

$$i = 67° 52'$$

e quindi

$$D = h\, 45° 44' + l\, 90°,$$

in cui h è 1 o 0, e l è 0, 1, 2 o 3, e D è determinato a meno di 2π.

Ma trattiamo singolarmente i diversi casi.

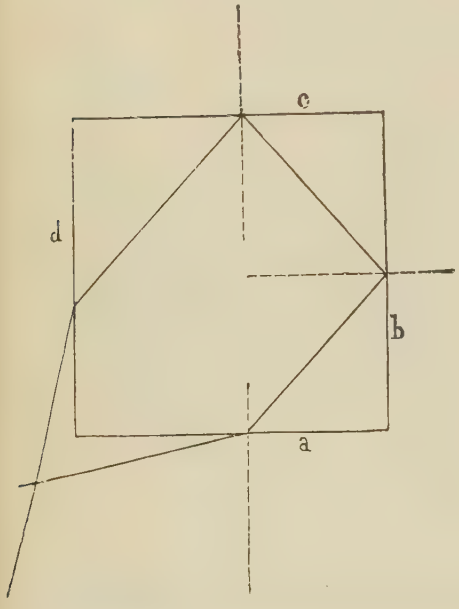


Fig. 5.

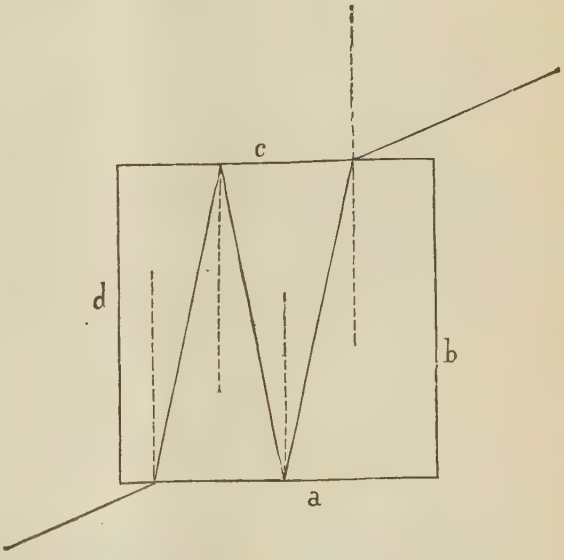


Fig. 6.

I due più semplici sono quelli corrispondenti alle figure 5 e 6, nella prima delle quali non si ha nessuna inversione e nella seconda 3.

Per il primo che dà un vero e proprio minimo si ha

$$r = 45°$$

$$i = 67° 52'$$

$$D = 135° 44' + 2\pi - 3\,\frac{\pi}{2}$$

cioè

$$D = 225° 44';$$

nel secondo si riconosce subito che non si ha nessuna deviazione (passaggio traverso una lamina a faccie piane e parallele).

Se si ha un'inversione possono darsi tre casi: che essa sia prima della prima riflessione, tra la prima e la seconda, o dopo la seconda riflessione: la figura 7 rappresenta il primo e il terzo a seconda che si segua il cammino del raggio da a a c o da a a b.

Se l'inversione è prima della prima riflessione si ha

$$r = r'$$

quindi raggio bianco, ma

$$D = -2\pi - \pi = -3\pi,$$

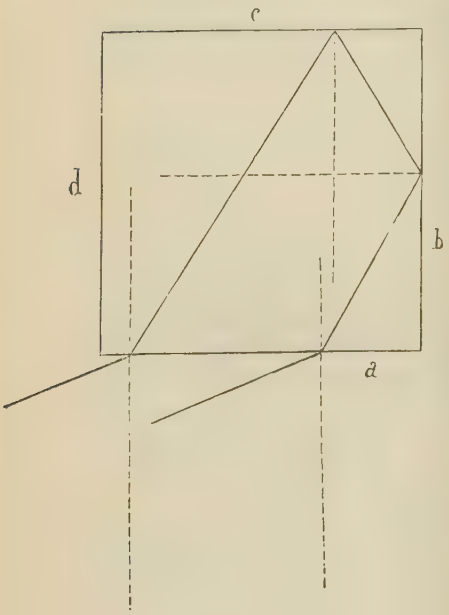


Fig. 7.

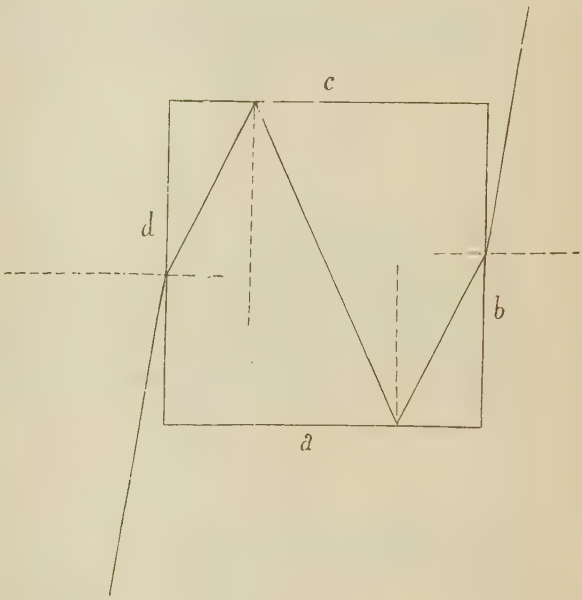


Fig. 8.

il raggio dunque viene invertito e la stessa cosa avviene se l'inversione è dopo la seconda riflessione.

Se invece l'inversione avviene tra le due riflessioni, figura 8, si ha

$$r = r'$$

e quindi raggio bianco, ma

$$D = 0$$

e nessuna deviazione.

Se si hanno due deviazioni si può presentare il solo caso della figura 9 cioè dell'inversione tra le due riflessioni e una precedente o seguente, allora si ha al minimo

$$r = 45$$

e quindi

$$i = 67° 52'$$

e si ha il raggio colorato con la deviazione

$$D = 45° 44'.$$

2°. *L'esagono.*

Gli angoli che possono venir attraversati dal raggio sono di 0° 60° 120°, quindi si ha per il minimo

$$r = k\,30,$$

in cui k può essere $0, 1, 2, \ldots, 5$.

Donde per i i soli valori

$$i = 0$$
$$i = 40° 48',$$

e

$$D = h\,81° 36' + l\,60°$$

in cui

$$h = 0,1 \qquad l = 0, 1, 2 \ldots 5,$$

e D è determinato a meno di 2π.

Procedendo in modo analogo a quello fatto per il quadrato si possono determinare singolarmente tutti i diversi casi possibili. Noi invece passeremo a trattare una questione un po' diversa: quella di determinare per quanto è possibile il triangolo che può dare a un raggio che non subisca inversioni, una deviazione qualunque, per esempio quella di 36°.

Per questo riprendiamo le formole date sopra

$$\operatorname{sen}\alpha = \pm n \operatorname{sen}\beta$$
$$\alpha = \tfrac{1}{2}\{\Sigma_s A_s - D\}$$
$$\beta = \tfrac{1}{2}\{\Sigma_r A_r\}.$$

Abbiamo subito per l'ipotesi di non avere inversioni

$$\Sigma_s A_s = A_1 + A_2 + A_3$$
$$\Sigma_r A_r = A_1 + A_3 - A_2,$$

e poichè abbiamo posto la condizione che la figura sezione sia triangolare

$$\Sigma_s A_s = 180$$
$$\Sigma_r A_r = 180 - 2A_2,$$

per cui

$$\alpha = 90 - 18°$$
$$\beta = 90 - A_2$$

e la relazione data sopra diviene

$$\cos 18° = \pm n \cos A_2$$

donde per $n = 1.307$

$$A_2 = 43°.3$$
$$A_2 = 136°.7$$

La condizione

$$2r = A_1 + A_3 - A_2$$

esclude la seconda soluzione e resta

$$A_2 = 43°.3$$

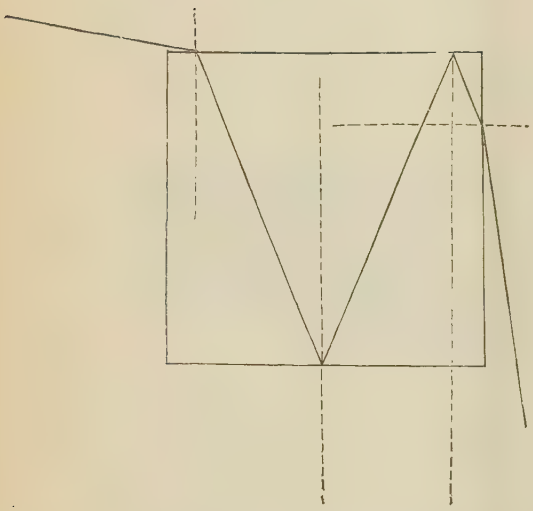


Fig. 9.

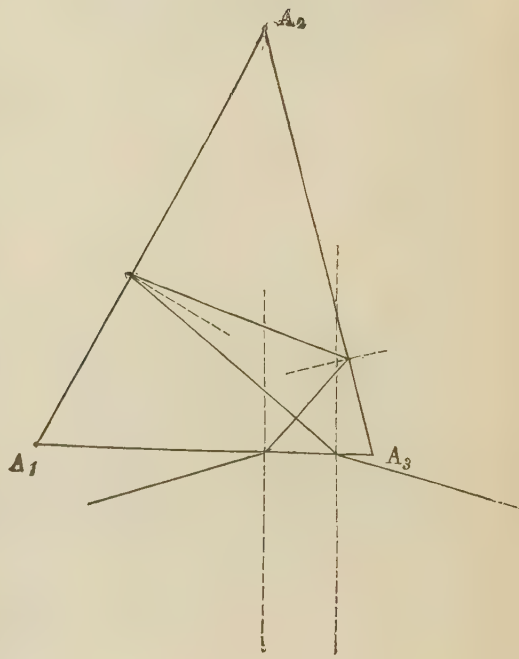


Fig. 10.

alla quale corrisponde

$$r = 46°.7$$

e per

$$n = 1.307$$

si ha

$$i = 72°.0;$$

nessuna condizione si ha per i due angoli A_1 e A_3 oltre alla

$$A_1 + A_3 = 180° - A_2 = 93°,4.$$

Se poniamo

$$A_1 = 60°.2$$

e quindi

$$A_3 = 73°.1$$

il raggio segue il cammino della figura 10.

Alcune delle relazioni trovate per questo caso particolare valgono in generale e si hanno le seguenti proposizioni:

In un triangolo la deviazione del raggio per due riflessioni senza inversione è legata all'angolo traversato tra le due riflessioni dalla relazione

$$\cos\frac{D}{2} = \pm n \cos A_2 .$$

Perchè non si abbiano inversioni è necessario che sia

$$A_2 < 90$$

per la relazione

$$2r = A_1 + A_3 - A_2$$

che dà

$$r = 90 - A_2 .$$

La deviazione è uguale al supplemento dell'angolo di incidenza.

Si potrebbero dedurre altre conseguenze dalle formole date per i diversi casi particolari, analogamente al triangolo, e anche per il triangolo stesso, ma il farlo qui è inutile perchè si presenteranno pressochè spontanee nelle diverse applicazioni.

Fisica. — *Variazione di resistenza dei metalli nel campo magnetico* (1). Nota del dott. NICOLA DAGOSTINO, presentata dal Corrispondente M. CANTONE.

Dietro le ricerche di Thomson, Beetz, De Lucchi, Goldhammer e Cantone sulla variazione di resistenza di fili o lamine di ferro o nichel, messi nel campo magnetico, sembrò quasi assodato, sebbene qualche altro esperimentatore dissentisse, che quando la corrente attraversa i fili o le lamine parallelamente alle linee di forza, la resistenza di essi aumenta, mentre diminuisce, quando l'attraversa normalmente.

Però i signori Leo Grunmach e Franz Weidert, che ultimamente hanno studiato il fenomeno, hanno trovato per i fili di ferro e nichel, messi in posizione trasversale, ossia normale alle linee di forza del campo magnetico, col crescere di esso campo, prima aumento di resistenza, che varia per i diversi fili da essi adoperati ed è grande per il ferro e minimo per il nichel, e poi diminuzione.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Fisica della R. Università di Napoli.

A questi rispose il prof. Cantone in una Nota presentata alla R. Accademia delle Scienze Fisiche e Matematiche di Napoli (1), con la quale provava l'impossibilità d'un tale comportamento, riferendosi agli studî da lui fatti su tali metalli (2); mentre io, per consiglio di lui, prendevo in esame il fenomeno solo per la posizione trasversale, circa la quale esisteva divergenza.

Per il campo magnetico mi avvalsi di un'elettrocalamita, che aveva due masse di ferro dolce del diametro di cm. 9,85, smussate agli estremi in modo che il diametro delle facce polari era ridotto a cm. 8,46. La distanza fra esse facce, rese perfettamente parallele, fu serbata costante nel corso delle ricerche, riducendola a mm. 8,0, il minimo possibile. L'intensità di detto campo si fece variare, facendo variare l'intensità della corrente magnetizzante, fornita da 10 accumulatori, da 0,1 a 12,0 Amper. Non volli usare una corrente più intensa, la quale avrebbe riscaldato sensibilmente i rocchetti dell'elettrocalamita, per evitare che il calore, propagandosi gradatamente al filo metallico in esame, ne aumentasse la resistenza. Anzi ad ovviare l'influenza del calore, che anche per le correnti usate si produceva in piccolissima quantità nell'elettrocalamita, facevo decorrere una decina di minuti fra una determinazione e l'altra.

L'intensità del campo magnetico si determinò col metodo dell'induttore terrestre, nel modo solito, in base alla formola:

$$H = h \frac{n' S'}{n S} \cdot \frac{d}{d'}$$

Dove h è la componente orizzontale del magnetismo terrestre; $n' S'$ rappresenta l'area totale dell'induttore terrestre; $n S$ l'area totale della bobina di riferimento, racchiusa nell'elettrocalamita; d' è la deviazione, osservata sulla scala del galvanometro balistico, quando si fa rotare di 180° l'induttore terrestre intorno ad un asse verticale, corretta per l'effetto dello smorzamento; e d la deviazione, ugualmente corretta, dovuta all'inversione rapida del campo.

Ora, prima d'introdurmi nell'esame delle variazioni di resistenza dei fili nel campo magnetico, stimo opportuno esporre le condizioni, nelle quali ho fatto le mie ricerche, poichè ritengo che la disparità dei risultati, ottenuti dai diversi esperimentatori, è dovuta unicamente al fatto di essersi messi alla ricerca in condizioni più o meno vantaggiose.

Per la misura delle resistenze mi servii di un ponte a cassetta di Hartmann Braun; però per la misura delle variazioni di resistenza, dovute al

(1) Fascicolo 12°. Dicembre 1906.

(2) V. Rend. Acc. dei Lincei, vol. 1, 1° sem., pag. 424; e 2° sem. pag. 119 e pag. 227, anno 1892.

campo magnetico, non mi avvalsi dello stesso ponte per la ragione molto evidente che, essendo il lato in esame e quello di confronto di metalli differenti, si sarebbero ottenuti nei due lati, al passaggio della corrente, riscaldamenti disuguali e quindi delle variazioni di resistenza estranee all'effetto che importava mettere in rilievo.

Ad evitare questo inconveniente costruii una cassetta contenente due rocchetti perfettamente uguali in resistenza, i quali costituivano due lati contigui del ponte, e due altri roccchetti della resistenza di ohm 0,01 l'uno e di ohm 0,002 l'altro, i quali ordinariamente erano esclusi e servivano solo per apprezzare quantitativamente la variazione di resistenza del lato messo nel campo magnetico. Il lato da esaminare e quello di confronto, costruiti similmente e con metalli di identica natura, venivano attaccati ad appositi serrafili della cassetta. Poichè un piccolo tratto di filo in posizione longitudinale (parallela alle linee di forza) avrebbe mascherato in parte l'effetto del campo sui tratti in posizione trasversale, a causa della grande variazione di resistenza che produce un campo longitudinale rispetto a quello trasversale, si cercò di dare al filo preso in esame direzione perfettamente normale alle linee di forza. A tale scopo feci dei dischi di cartone del diametro stesso delle facce polari, e li passai nel bagno di paraffina fusa per renderli isolanti; su tali dischi, partendo dalla parte centrale, cucivo con filo di seta il filo metallico già piegato in due, avvolgendolo a spirale piana. Ebbi cura di cucire di tratto in tratto la spirale, perchè riuscisse perfettamente aderente al cartone senza presentare il minimo sollevamento, e la feci terminare alla distanza di circa un centimetro dall'orlo del disco, per ottenere che tutto quanto il filo di sostanza magnetica fosse in posizione trasversale e in un campo sensibilmente costante; alle due estremità saldai due fili di metallo non magnetico, generalmente rame, che andavano ai serrafili della cassetta.

Chiamo tali rocchetti *Spirali di filo* e li rappresento col simbolo *Sf*.

Similmente costruii le *Spirali di nastro*, *Sn*, per le quali invece di avvolgere a spirale il filo, avvolgevo un nastro metallico ottenuto da una lamina.

Costruii inoltre dei rocchetti che chiamo *Spirali piane di nastro*, *Spn*, mediante due lamine circolari intagliate a spirale, che erano addossate alle due facce del disco paraffinato, mantenute aderenti ad esso col solito sistema delle cuciture e unite metallicamente fra loro per mezzo di un pezzetto di filo di rame, che attraversava il disco di cartone nella parte centrale. Alle estremità libere, che restavano sempre a distanza di un centimetro dai bordi delle masse polari, si saldavano i due fili di rame, che andavano alla cassetta.

Il metodo seguìto nelle ricerche fu il seguente: Racchiudevo la spirale da esaminare fra le facce polari dell'elettrocalamita, nella parte media, e, alquanto lontano dall'elettrocalamita, situavo fra due blocchi di ferro l'altra spirale di confronto. Uguagliavo quindi i due lati in modo da non avere

nessuna deviazione nel galvanometro al passaggio della corrente nel ponte, e poi procedevo così: Chiudevo il circuito della pila e facevo una prima lettura, a, sulla scala, aprivo detto circuito, eccitavo il campo e lo chiudevo di nuovo, facendo una seconda lettura, b, infine aprivo il circuito della pila, escludevo il campo e tornavo a chiuderlo, facendo una terza lettura, c. Di a e c, che mi davano la posizione del galvanometro senza del campo allo inizio e alla fine della determinazione, e che generalmente differivano di pochi decimi di divisione, prendevo la media. La differenza fra b e la detta media dava la deviazione dovuta al campo, la quale, a secondo del senso, esprimeva aumento o diminuzione di resistenza.

Di tanto in tanto poi per essere sicuro che non vi fossero irregolarità nelle condizioni sperimentali, invertivo per una sola determinazione la corrente della pila ed altre volte il campo.

Conosciuta la deviazione dovuta al campo e quella dovuta ai 0,002 o al 0,01 di ohm, era facile calcolare la variazione di resistenza del filo o nastro metallico per effetto del campo magnetico, e quindi determinare il rapporto fra tale variazione e la resistenza totale del rocchetto, rapporto che indico con δ. Per comodità di scrittura esprimo le δ in milionesimi; esse sono precedute dal segno + o — a seconda che denotino aumento o diminuzione di resistenza.

In questo primo quadro riporto le resistenze ϱ dei diversi rocchetti di ferro e nichel cimentati, notando nel tempo stesso il diametro d dei fili, come la larghezza l e lo spessore s dei nastri.

	NICHEL						FERRO	
	Sf N. 1	Sf N. 2	Sn N. 1	Sn N. 2	Sn N. 3	Spn	Sn N. 1	Sn N. 2
ϱ in ohm	0,539	2,248	0.941	1,474	0,543	0,467	1,070	0,991
d in mm.	1,0	0,5	—	—	—	—	—	—
l in »	—	—	4,2	2,1	2,2	2 8	3,4	3,25
s in »	—	—	0,1	0,1	0.35	0,1	0,19	0,22

Passo ai valori delle δ.

H	$\delta \times 10^6$ (1)							
	NICHEL						FERRO	
	S*f* N. 1	S*f* N. 2	S*n* N. 1	S*n* N. 2	S*n* N. 3	S*pn*	S*n* N. 1	S*n* N. 2
110	— 19	— 20	— 430	— 140	— 62	—	— 1,3	— 1,1
230	— 53	— 59	— 1100	— 360	— 130	—	— 3,2	— 3,0
400	— 101	— 160	— 3080	— 1060	— 250	—	— 5,7	— 5,6
580	— 170	— 280	— 6140	— 2630	— 530	— 69	— 9,4	— 9,2
900	— 310	— 510	— 8590	— 5960	— 1470	—	— 20	— 13
1200	— 490	— 740	— 9610	— 8420	— 2960	— 280	— 35	— 17
1790	— 1050	— 1340	— 10140	— 10110	— 6550	— 730	— 100	— 35
2400	— 2200	— 2680	— 10430	— 10680	— 10020	— 1740	— 190	— 100
3230	— 4000	— 4650	— 10580	— 10860	— 11220	— 2730	— 350	— 220
3690	— 5500	— 6240	—	—	— 11580	— 3440	— 520	— 330
4120	— 7480	— 7710	— 10730	— 11010	— 11740	— 4180	— 680	— 450
4500	— 8790	— 8880	—	—	— 11870	— 4750	— 780	— 560
4840	— 10010	— 9730	— 10800	— 11110	—	— 5180	— 870	— 670
5210	— 10940	— 10230	—	—	— 12000	— 5740	— 920	— 770
5540	— 11860	— 10600	—	—	—	—	— 960	— 820
5870	— 12400	— 10930	— 10900	— 11170	—	— 6670	— 1000	— 840
6510	—	— 11210	—	—	— 12200	—	—	—

Di qui le curve rappresentatrici delle variazioni di resistenza, come dall'annessa figura si vede.

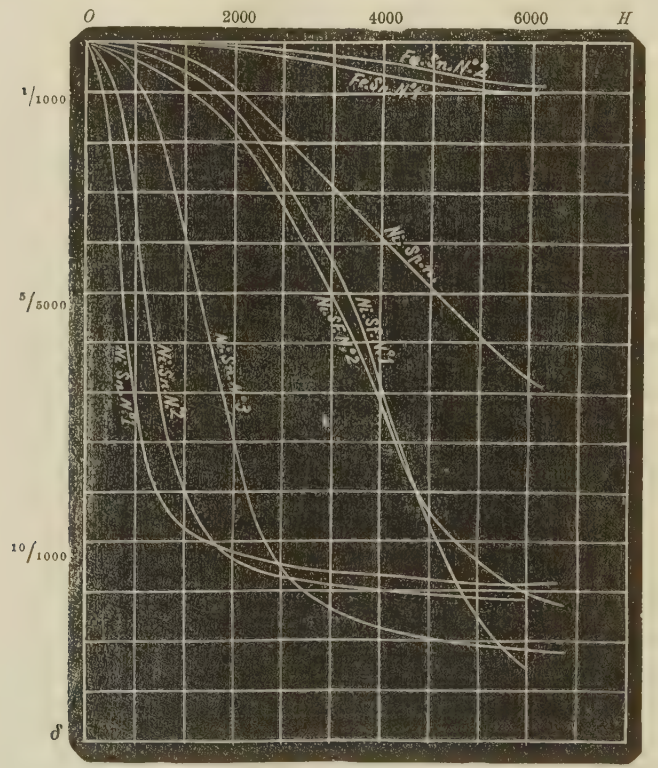
Dai risultati sopra esposti risulta evidentemente, che il nichel come il ferro presentano in campo trasverso sempre diminuzione di resistenza, che cresce col crescere del campo magnetico, però fino ad un certo limite, raggiunto il quale la diminuzione di resistenza si conserva quasi costante. Sicchè il fatto osservato da Grunmach e Weidert per alcune spirali di filo di nichel e ferro, di aversi cioè aumento di resistenza con campi deboli, non s'è verificato nelle condizioni di grande sensibilità realizzate in generale in queste ricerche; e si noti che io son partito da campi di 100 Gauss, che sono molto più deboli di quelli, dai quali partirono i suddetti esperimentatori.

Per il ferro, oltre alle due spirali di nastro sopra citate, cimentai anche alcune spirali di filo di diverso spessore ed alcune spirali piane di nastro. Le prime non dettero alcuna variazione di resistenza sino ai campi di 6000 Gauss da me adoperati; e la ragione si rende manifesta osservando che, pur con campi così intensi, non si raggiungeva nel filo una intensità magnetica

(1) I valori di δ sono dati coll'approssimazione, che si può garantire dipendentemente dalle condizioni di sensibilità, che si avevano caso per caso.

dell'ordine di grandezza di quella dei nastri dello stesso metallo all'inizio delle variazioni; e noi possiamo ritenere, sicuri di non commettere grave errore, che almeno all'inizio le variazioni siano dipendenti dall'intensità magnetica del campione in esame. Infatti riferiamoci al nichel, sul quale abbiamo potuto fare uno studio più vasto. Si sa che per un ellissoide di suscettibilità k, collocato in un campo uniforme con uno degli assi nella

Variazione di resistenza del Nichel e del Ferro.



direzione delle linee di forza, l'intensità magnetica è data dall'espressione $\frac{k\ \mathrm{H}}{1+\gamma\ k}$ (α), dove γ prende valori differenti a seconda dell'asse, al quale ci riferiamo. Se facciamo uno degli assi infinitamente grande e degli altri due, uno assai piccolo, ci riduciamo al caso del nastro, per il quale $\gamma = \frac{4\,\pi\,s}{l+s}$ (1) se la faccia larga è parallela alla direzione del campo, dove s è lo spessore del nastro ed l la larghezza; oppure $\gamma = \frac{4\,\pi\,l}{l+s}$ se è normale. Nel caso dei fili $l = s$ e quindi $\gamma = 2\,\pi$. L'espressione (α) si semplifica di molto, quando k

(1) V. Thomson and Tait-Nat. Phil. art. 494, p.

è grande, come nel caso del ferro e del nichel per forze che non siano molto grandi; allora si può togliere l'unità al denominatore ed eliminare k al numeratore e al denominatore. Calcolando quindi con una certa approssimazione, in base a tale formula, l'intensità I dei varî rocchetti di nichel, si ha:

Sf N. 1 e N. 2	$I = 0,15 \times H$
Sn N. 1	$I = 3,4 \times H$
Sn N. 2	$I = 1,7 \times H$
Sn N. 3	$I = 0,58 \times H$
Spn	$I = 0,08 \times H$

da cui si vede che i coefficienti procedono appunto come i valori delle variazioni δ, che si hanno dalla tabella precedente, per una determinata forza magnetizzante, fino a che questa si mantiene piuttosto debole. Si è quindi indotti a ritenere che le variazioni dipendano in certo modo, per un dato metallo, dalle intensità magnetiche. Da tutto ciò si deduce che, se la Spirale di nastro di ferro N. 1 per es. ha incominciato a dare variazioni apprezzabili di resistenza solo con campo di 1000 Gauss, ossia con una intensità magnetica $I = 1,5 \times 1000 = 1500$, per avere una diminuzione di resistenza apprezzabile con i fili, bisognerebbe portarli press' a poco a campo di Gauss $\frac{15000}{0,15} = 10000$ (essendo per i fili $I = 0,15 \times H$), campo che non m' è stato possibile raggiungere.

Le spirali piane poi hanno dato un piccolo aumento di resistenza, il cui valore massimo è di qualche centomillesimo, quantità non trascurabile certamente, se si tengono presenti i valori di δ della tabella precedente, ma abbastanza piccola tenuto conto della piccola resistenza dei rocchetti, la quale non raggiungeva quella di ohm 0,4. Però sono dell'opinione che siano da scartarsi questi ultimi risultati per la circostanza che, facendo considerazioni analoghe a quelle esposte sulle spirali di filo, si deduce che con una spirale piana di nastro, larga mm. 3,0 e spessa mm. 0,22, per la quale $I = 0,08 \times H$, una diminuzione di resistenza apprezzabile si otterrebbe solo con campo di circa 18000 Gauss. Quindi quei piccoli aumenti ottenuti ritengo che siano dovuti, piuttosto che a campo trasverso, a piccoli tratti messi in posizione longitudinale. Sebbene questi nastri, dopo tagliati, venissero appianati nel miglior modo possibile, pure non è escluso perfettamente il dubbio, che le deformazioni generate dal taglio fossero eliminate.

II.

All'esame del nichel e del ferro feci seguire quello di parecchi altri metalli, come l'*Invar*, la *Manganina*, il *Platino*, l'*Argentana*, il *Bismuto*, il *Cadmio*, l'*Oro*, lo *Zinco*, il *Magnesio*, il *Palladio*, il *Rame*, l'*Argento*, l'*Alluminio*.

Le disposizioni sperimentali furono quelle stesse tenute per il nichel e il ferro, non esclusa quella di usare, come lato di confronto a quello in esame, una spirale costruita similmente e con metallo di identica natura.

Ecco i risultati:

	Invar Sf	Manganina Sf	Platino Sf	Argentana Sf	Bismuto Sf	Cadmio Sn	Oro Sf	Zinco Sn	Magnesio Sn	Palladio Sn
ϱ in ohm	5,048	346,5	13,48	23,4	23,09	0,804	4,974	0,298	0,984	5,643
d in mm.	0,5	0,1	0,15	0,5	0,2	—	0,1	—	—	—
l » »	—	—	—	—	—	2,3	—	2,3	2,5	1,5
s » »	—	—	—	—	—	0,3	—	0,2	0,1	0,1

H	$\delta \times 10^6$									
	Invar Sf	Manganina Sf	Platino Sf	Argentana Sf	Bismuto Sf	Cadmio Sn	Oro Sf	Zinco Sn	Magnesio Sn	Palladio Sn
110	— 1,1	—	—	—	+ 390	—	—	—	—	—
230	— 2,3	—	—	—	+ 860	—	—	—	—	—
400	— 3,1	—	—	—	+ 2300	—	—	—	—	—
580	— 5,7	— 4,0	—	— 0,5	+ 4800	—	—	—	—	—
900	— 11	—	—	—	+10330	—	—	—	—	—
1200	— 17	— 9,8	—	— 1,4	+17110	—	+ 1,6	—	—	+ 3,2
1790	— 38	—	—	—	+32400	—	—	—	—	+ 7,0
2400	— 70	— 20	— 2,5	— 3,0	+51600	+ 30	+ 7,2	—	+18	+11
3230	—110	— 24	—	— 4,0	+70430	—	+10	—	—	—
3690	—145	— 30	— 6,1	— 5,1	+84180	+ 60	+12	+24	+42	+24
4120	—190	— 31	—	— 5,5	— (1)	—	+14	—	—	—
4500	—220	— 32	—	— 6,0	—	—	—	—	—	—
4840	—260	— 32	— 11	— 6,3	—	+ 89	+17	+40	+75	—
5210	—300	— 33	—	— 6,7	—	—	—	—	—	+41
5540	—340	— 33	—	—	—	—	—	—	—	—
5870	—390	— 34	—	— 7,2	—	+110	+20	—	+97	—
6510	—	—	— 20	—	—	—	—	+65	—	+62

Di qui si vede che hanno lo stesso comportamento del ferro e del nichel, cioè danno diminuzione di resistenza in campo trasverso, l'invar, la manganina, il platino, l'argentana. Il bismuto, il cadmio, l'oro, lo zinco, il magnesio, il palladio danno aumento di resistenza.

(1) Non continua perchè, per la grande variazione di resistenza, le deviazioni al galvanometro uscivano dal campo della scala.

Nessuna variazione ho ottenuta per alcune spirali di filo di rame, argento e alluminio.

Dalla serie dei metalli esaminati sembra potersi dedurre che l'ipotesi del Goldhammer (1), fondata sull'esame del nichel, ferro, cobalto, bismuto, antimonio e tellurio, che i metalli paramagnetici diano diminuzione di resistenza ed i diamagnetici aumento, non è stata da me pienamente verificata a causa del palladio e del magnesio, i quali sebbene paramagnetici, come è riportato da diversi autori, e come è risultato dalla prova sperimentale da me fatta, hanno dato aumento di resistenza. Nè si può ammettere poi con Grunmach e Weidert che, all'infuori dei metalli ferromagnetici, tutti i metalli diano aumento di resistenza.

Quale legge governi queste variazioni di resistenza nei diversi metalli, non è facile dire; uno sguardo generale sui risultati ottenuti ce ne convince. Possiamo però ammettere, giusta quanto abbiamo osservato a proposito del nichel e del ferro, che per uno stesso metallo dette variazioni sono dipendenti dalla intensità magnetica di esso.

Rendo vive grazie al prof. Cantone per l'assistenza ed i consigli, dei quali mi è stato largo nel corso di questo lavoro.

Fisica. — *Il fenomeno Zeemann e il secondo principio della Termodinamica.* Nota di O. M. Corbino, presentata dal Corrispondente D. Macaluso.

Fisica. — *Potere emissivo e illuminazione del selenio cristallino.* Nota di Lavoro Amaduzzi, presentata dal Socio A. Righi.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

(1) Wied. Ann. 31, p. 360; e 36, pag. 804.

Chimica — *Sui molibdati complessi delle terre rare* [1]. Nota I di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

La chimica delle terre rare ha avuto e ha tuttora un indirizzo quasi esclusivamente analitico. Essa prende in esame di preferenza quei caratteri che possono permettere delle separazioni. Quando si dibattè la questione della valenza degli elementi delle terre rare, vi fu qualche tentativo di trovare delle analogie tra il comportamento chimico di questi elementi e quello di elementi di valenza nota [2]; ma dopo che con metodi chimico-fisici venne dimostrata irrefutabilmente la loro trivalenza [3], tali tentativi di comparazione non vennero più ripresi, e fu male, poichè così le nostre conoscenze intorno a questi singolari elementi rimasero troppo unilaterali. Infatti, dei loro rapporti con gli altri elementi, si conoscono meglio quelli differenziali che non quelli di analogia.

L'impossibilità attuale di attribuire agli elementi delle terre rare dei posti consoni al loro comportamento chimico in uno schema sistematico comprendente tutti gli elementi, dipende in parte da tale unilateralità delle nostre cognizioni. Sarebbe dunque interessante studiare questi elementi comparativamente con gli elementi più comuni che sembrano da essi meno lontani con intento esclusivamente sistematico.

Le ricerche descritte in questa nota non sono che un primo tentativo in questo indirizzo.

A base della sistematica degli elementi venne posta da Abegg e Booländer [4] l'elettroaffinità, che è l'affinità che gli atomi e i radicali hanno per l'elettricità, cioè la loro tendenza ad assumere cariche elettriche, a diventar joni.

Se si ordinano gli elementi a seconda della loro elettroaffinità, quale posto devesi attribuire agli elementi delle terre rare?

La tensione di soluzione di questi elementi non ci è nota, quindi potremo dedurre qualche indicazione sul valore della loro elettroaffinità soltanto dall'esame di altre proprietà che coll'elettroaffinità stanno in strettis-

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

[2] Cleve, Bull. Soc. Chim. [2] 21 196, 246, 344 (1874); Nilson, Ber. 8 655 (1875); 9 1056-1142 (1876); Bull. Soc. Chim. [2] 27 208 (1877); Wyrouboff, Bull. Soc. Chim. [3] 2 705, 745 (1889).

[3] Muthmann, Ber. 31 1829 (1898); Brauner, Proc. Chem. Soc. 17 65 (1901); Matignon, C. r. 133 221 (1901).

[4] Z. anorg. Chem. 20 453 (1899).

sima relazione, p. es. dalla loro tendenza a entrare a far parte di joni complessi e dal grado di dissociazione elettrica dei loro sali in soluzione acquosa.

Le misure di conducibilità di Muthmann, di Ley e di Aufrecht [1] ci dicono che i sali delle terre rare ad acidi forti sono in soluzione acquosa dissociati in alto grado e che subiscono quindi assai poco l'idrolisi. Ciò venne confermato anche per via crioscopica [2]. Bisogna dunque attribuire agli elementi delle terre rare una forte elettroaffinità certamente superiore a quella dell'Alluminio.

Nessuna ricerca è stata finora istituita espressamente sulla tendenza di questi elementi a formare ioni complessi, tendenza che, com'è noto, sta in ragione inversa con l'elettroaffinità.

Qui devo notare, a scanso di equivoci, che nella denominazione « elementi delle terre rare » si comprendono soltanto il Lantanio, il Praseodimio, il Neodimio, il Samario, l'Europio, il Gadolinio, il Terbio, il Disprosio, l'Olmio, l'Erbio, il Tulio, l'Yttrio, l'Ytterbio e lo Scandio; giacchè il Titanio, il Zirconio e il Torio non appartengono alle terre rare che in senso molto lato. Il Cerio appartiene alle terre rare nella forma trivalente, ma nella forma tetravalente è analogo al Zirconio e al Torio. Mentre si conoscono molti composti complessi del Zirconio, del Cerio tetravalente e del Torio, su quelli del Cerio trivalente e delle altre terre rare si hanno soltanto poche notizie isolate.

Così è noto che i carbonati delle terre rare, pressochè insolubili in acqua, si sciolgono bene nelle soluzioni concentrate di carbonati alcalini. Questo aumento della loro solubilità per azione di sali aventi con essi un ione in comune, denota senza dubbio la formazione di carbonati complessi, la quale trova conferma anche nel fatto osservato da Muthmann [3], da Aufrecht [4] e R. J. Meyer [5] che gli spettri di assorbimento delle soluzioni dei carbonati di Neodimio e di Praseodimio in carbonato di Potassio presentano notevoli diversità da quelli delle soluzioni dei sali di Neodimio e di Praseodimio ad acidi forti. Si hanno pure ioni complessi nelle soluzioni di tartrati e di citrati delle terre rare giacchè, com'è noto, tali soluzioni non offrono tutte le reazioni dei cationi delle terre rare: p. es. l'ammoniaca non produce in esse alcun precipitato.

Nell'intento d'illustrare la tendenza degli elementi delle terre a entrare a far parte di ioni complessi e nella speranza che lo studio di un loro nuovo tipo di composti avrebbe potuto mettere in luce qualche loro nuova analogia

(1) Muthmann, Ber. 31 1829 (1898); Ley, Z. phys. Chem. 30 193 (1899); Aufrecht, Inaug. Diss. Berlin, 1904, pag. 59.

(2) Aufrecht. loc. cit., pag. 72.

(3) Muthmann e Stützel, Ber. 32 2653 (1900).

(4) Aufrecht, Inaug. Dissert. Berlin, 1904, pag. 56.

(5) R. J. Meyer, Z. anorg. Chem. 41 101 (1904).

con altri elementi, ho ricercato se colle terre rare si potevano ottenere dei molibdati complessi analoghi ai molibdati complessi del Ferro trivalente, del Cromo e dell'Alluminio descritti da Struve (1) fin dal 1854 e ai cobalti-molibdati ottenuti recentemente da Friedheim (2).

Nella letteratura è fatta menzione di pochi composti del Molibdeno colle terre rare, e sono tutti precipitati amorfi che si ottengono trattando i sali delle terre rare con molibdato di ammonio.

Le esperienze, descritte più avanti in questa nota, mi hanno condotto a isolare un cero-molibdato di ammonio $(NH_4)_6\,Ce_2\,Mo_{14}\,O_{48}\cdot 24H_2O$ e un lantano-molibdato di ammonio $(NH_4)_6\,La_2\,Mo_{14}\,O_{48}\cdot 24H_2O$ ben cristallizzati, e ho fondamento di credere che anche altri elementi delle terre rare possono dare composti analoghi.

Che si tratti realmente di molibdati complessi e non di sali doppî e che in essi rispettivamente il Cerio e il Lantanio facciano parte dell'anione, risulta dai seguenti fatti:

1°. Detti composti si ottengono introducendo a poco a poco una soluzione di nitrato ceroso o di nitrato di Lantanio in una soluzione concentrata di molibdato di ammonio: il molibdato ceroso e quello di Lantanio che prima precipitano allo stato amorfo, si ridisciolgono poi nell'eccesso del molibdato alcalino.

2.° Il cero-molibdato di ammonio tanto allo stato cristallino che in soluzione possiede un intenso colore rosso-aranciato mentre è ben noto che il jone ceroso è incoloro.

3.° Il cero-molibdato e il lantano-molibdato possono venir precipitati quasi completamente e in forma cristallina dalle loro soluzioni per aggiunta di cloruro o di nitrato di ammonio.

4.° Per trattamento con sali di Potassio, di Rubidio e di Cesio essi si trasformano nei corrispondenti cero- o lantano-molibdati di Potassio, di Rubidio e di Cesio assai meno solubili di quelli di ammonio.

La costituzione di questi molibdati complessi è assai facilmente interpretabile secondo la teoria dell'elettroaffinità.

Già il comune molibdato di ammonio $(NH_4)_6\,Mo_7\,O_{24}\cdot 4H_2O$ contiene, com'è noto, un anione complesso in cui $3Mo\,O_4$ costituiscono il jone singolo capace di esistenza indipendente (Einzeljon) e $4Mo\,O_3$ la parte neutra (Neutralteil).

Quando si aggiunge p. es. del nitrato ceroso alla soluzione di molibdato di ammonio, si può ammettere che si formi dapprima per doppio scambio l'eptamolibdato ceroso $Ce_2\,Mo_7\,O_{24}$ precipitato amorfo non dissociato il quale rientra tosto in soluzione perchè si addiziona all'anione complesso del molib-

(1) Journ. pr. Chem. 61 449 (1854).
(2) Ber. 39 4301 (1906).

dato di ammonio, come una nuova parte neutra, dando origine a un anione ancora più complesso $\left\{\begin{array}{l} 3Mo\,O_4 \\ 4Mo\,O_3 \\ Ce_2\,Mo_7\,O_{24} \end{array}\right.$ al quale appunto è dovuto il colore rosso-aranciato che assume la soluzione.

Questo ione, come quello corrispondente incoloro del composto di lantanio, non è stabile e si scinde facilmente. Nell'acqua il cero-molibdato di ammonio si decompone, dando molibdato ceroso bianco amorfo insolubile e molibdato di ammonio. Si scioglie invece inalterato e con colorazione rossa nelle soluzioni anche non concentrate di molibdato di ammonio, cioè in presenza di uno dei prodotti della sua decomposizione.

Mi riprometto di raffrontare questi molibdati complessi con quelli di Alluminio, di Cromo, di Ferro e di Cobalto quando avrò ultimato lo studio degli altri molibdati complessi delle terre rare, dei quali ho in via di preparazione quello di Neodimio, di Praseodimio, di Yttrio, di Samario e di Erbio.

Parte sperimentale.

Cero-molibdato di ammonio. — A 1000 cc. di una soluzione di eptamolibdato di ammonio al 10 % viene aggiunta a goccia a goccia una soluzione di 12 gr. di nitrato ceroso idrato in 100 cc. di acqua. Il precipitato che man mano si forma, si scioglie rapidamente nel liquido, che assume un intenso colore rosso-aranciato. Si è così ottenuta una soluzione soprasatura del cero-molibdato. Basta fregare con una bacchetta di vetro le pareti interne del recipiente perchè tosto si formi un abbondante precipitato cristallino giallo. Siccome il composto deve esser lavato non con acqua, che lo decomporrebbe, ma con una soluzione di cloruro di ammonio, quando esso è ottenuto sotto forma di fine polvere cristallina presenta l'inconveniente di trattenere nel lavaggio molto sale ammonico.

Per avere il composto in cristalli grandi, la soluzione rossa viene lasciata in riposo almeno 24 ore dopo l'aggiunta di alcuni « germi » del composto. I cristalli che così si ottengono sono prismi monoclini, rosso-aranciati, molto lucenti. Vengono lavati alla pompa e seccati all'aria fra carta da filtro.

Per dosare in essi l'ammoniaca vennero trattati a caldo con soda caustica e si raccolse il distillato in acido solforico $^1/_{10}$ normale.

Il Cerio venne separato dal molibdeno introducendo il composto in una soluzione concentrata e calda di acido ossalico nella quale, com'è noto, l'acido molibdico si scioglie molto facilmente mentre l'ossalato di Cerio vi è praticamente insolubile. Io ho trovato più conveniente, nel mio caso speciale, questo trattamento con acido ossalico che non il solito con solfuro di ammonio, col quale il Molibdeno viene portato in soluzione come solfosale, perchè l'os-

salato di cerio è cristallino e non trattiene punto acido molibdico, mentre l'idrato ceroso, che si ottiene impiegando solfuro di ammonio, è un precipitato amorfo voluminoso di lavaggio impossibile.

L'ossalato di Cerio venne trasformato per calcinazione in $Ce O_2$.

Il filtrato dall'ossalato di Cerio, nel quale stava sciolto tutto l'acido molibdico con dell'ossalato di ammonio e un eccesso di acido ossalico, venne svaporato a bagno maria fino a secchezza in una capsula di platino. Poi questa venne coperta da un vetro da orologio, introdotta in un'altra capsula di platino e scaldata prudentemente per eliminare tutto l'acido ossalico e l'ossalato di ammonio. L'acido molibdico, che subisce per azione dell'acido ossalico e dell'ammoniaca una parziale riduzione, resta nella capsula sotto forma di una massa bruna-azzurra con riflessi metallici. Regolando il riscaldamento in modo che il fondo della capsula esterna sia al rosso-scuro, la massa bruna viene trasformata a poco a poco in una polvere bianco-giallastra. Si continua il riscaldamento fino a peso costante.

L'acqua venne dosata per via indiretta determinando la perdita di peso che subisce la sostanza scaldata al rosso-scuro, cioè per eliminazione dell'acqua e dell'ammoniaca. Togliendo dalla perdita di peso l'ammoniaca, si ha l'acqua.

Risultati analitici:

Ammoniaca: 3,72 % (media di cinque determinazioni). — Questo valore è certamente un po' superiore al vero perchè il sale venne lavato alla pompa con soluzione di cloruro di ammonio al 10 %.

Osssido ceroso: 11,23 % (media di tre determinazioni).

Rapporto molecolare:

$$\frac{Ce_2 O_3}{NH_3} = \frac{11,23 : 328,5}{3,72 : 17,06} = \frac{0,03419}{0,2181} = \frac{1}{6,3}.$$

Anidride molibdica: 68,39 % (media di tre determinazioni).

Rapporto molecolare:

$$\frac{Ce_2 O_3}{Mo O_3} = \frac{11,23 : 328,5}{69,39 : 144} = \frac{0,03419}{0,4749} = \frac{1}{13,9}.$$

Perdita di peso al rosso-scuro: 20,61 % (media di tre determinazioni):

$$20,61 - 3,72 = 16,89\ \%\ \text{di acqua.}$$

Rapporto molecolare:

$$\frac{Ce_2 O_3}{H_2 O} = \frac{11,23}{16,89} = \frac{0,03419}{9,376} = \frac{1}{27,49}.$$

Risulta dunque che per una molecola di ossido ceroso sono contenuti nel composto sei molecole di ammoniaca, quattordici di anidride molibdica e ventisette di acqua.

Il cero-molibdato di ammonio può quindi essere rappresentato con la formola:

$$(NH_4)_6\,Ce_2\,Mo_{14}\,O_{48}\cdot 24H_2O$$

per la quale si calcola:

	NH_3	Ce_2O_3	MoO_3	H_2O
%	3,49	11,20	68,73	16,58

Lantano-molibdato di ammonio. — Questo composto venne preparato analogamente al cero-molibdato. Si presenta in cristalli trasparenti, bianchi, con lievissima tinta gialliccia.

L'analisi ne fu eseguita seguendo i procedimenti sopra indicati e diede dei risultati abbastanza concordanti con la formola $(NH_4)_6\,La_2\,Mo_{14}\,O_{48}\cdot 24H_2O$:

	NH_3	La_2O_3	MoO_3	$H_2O + NH_3$
Calcolato %	3.49	11,09	68,82	20,10
Trovato »	3,72	11,00	68,37	20,89

Bisogna notare che il prodotto sottoposto all'analisi conteneva circa il 0,4 % di cloruro di ammonio.

Chimica. — *Sulle probabili formole di costituzione dei ferronitrosolfuri* (1). Nota di I. Bellucci e P. De Cesaris, presentata dal Socio Cannizzaro.

Nell'ultima nostra Nota (2) abbiamo riassunto i risultati da noi ottenuti nelle demolizioni sia dei nitrosolfuri della 1ª serie $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$ che di quelli della 2ª serie $[Fe(NO)^2S]R'$, ed abbiamo in base a quelli riconfermato la nostra convinzione che questi sali complessi non possano essere considerati come derivati del ferro trivalente, ma sibbene come composti di tipo ferroso.

A portare altra luce sulla costituzione dei ferronitrosolfuri ci sembra ora opportuno di rivolgere l'attenzione all'importante e reciproco passaggio che così facilmente si verifica fra i nitrosolfuri delle due serie, tanto più che dai fatti che si osservano in tale scambievole passaggio, in unione con quelli stabiliti nelle nostre demolizioni su ricordate, noi crediamo di potere fin d'ora dedurre per questi sali delle ipotesi circa la loro formola di costituzione.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Roma.
(2) Questi Rendiconti, *17* (2), 424 (1908).

È noto che i nitrosolfuri della 1ª serie, per azione degli idrati alcalini in soluzione, a caldo, si trasformano in quelli della 2ª serie, e viceversa questi possono con grande facilità, sotto l'influenza ad es. dell'anidride carbonica, ritornare al tipo primitivo:

$$\underset{1^a\ \text{serie}}{[Fe^4(NO)^7S^3]R'} \rightleftharpoons \underset{2^a\ \text{serie}}{[Fe(NO)^2S]R'}.$$

Questo passaggio che si presenta tanto più interessante, data la facilità con la quale può avvenire, era stato nelle sue linee generali osservato dallo stesso Roussin, lo scopritore dei ferronitrosolfuri, e quindi nuovamente ripreso in esame dagli autori che successivamente si sono occupati di questi sali. Conviene però giungere fino a Pawel (1), che è stato il primo a stabilire la composizione esatta dei ferronitrosolfuri secondo le formole che oggidì adottiamo, per trovare ben descritto l'andamento delle reazioni e dei fatti che si osservano nel passaggio scambievole ora ricordato. Ed è in verità grande merito di Pawel l'avere formulato due equazioni che rappresentano esattamente la trasformazione mutua dei due tipi di nitrosolfuri. Dato questo punto che si presenta di massimo interesse per la costituzione di tali composti, e dato che Pawel (loc. cit.) riporta queste due equazioni con l'apparenza di una semplice interpretazione teorica (giacchè egli non accenna ad averle controllate sperimentalmente), è sembrato a noi necessario di verificare quantitativamente ed in tutti i loro lati l'andamento delle due reazioni suddette, e quindi implicitamente l'esattezza o meno delle equazioni stabilite dal Pawel.

Abbiamo a tal uopo eseguite, con la maggiore esattezza che ci era consentita, delle indagini quantitative, tenendo di mira non solo le quantità dei rispettivi nitrosolfuri dalle quali si partiva e quelle a cui si giungeva, ma determinando anche quantitativamente i prodotti secondarî delle due reazioni. Come conclusione di tali nostre indagini non possiamo che confermare pienamente l'esattezza delle equazioni seguenti stabilite dal Pawel.

Il passaggio dei nitrosolfuri della prima serie a quelli della seconda per opera degli idrati alcalini a caldo, avviene secondo il processo seguente (2):

$$2[Fe^4(NO)^7S^3]K + 4KHO = 6[Fe(NO)^2S]K + Fe^2O^3 + N^2O + 2H^2O.$$

(1) Berichte, *15*, 2600 (1882).

(2) L'attribuire al sale della seconda serie la formola semplice potrebbe sembrare che stia contro la dimostrazione data da K. A. Hofmann (Zeitschr. f. Anorg., *9*, 295, 1895) che agli eteri organici corrispondenti spetta un peso molecolare doppio del più semplice supponibile. Noi facciamo osservare a questo riguardo che la grandezza molecolare degli eteri non deve e non può essere sempre confusa con quella dei sali e degli acidi corrispondenti. L'acido fluoridrico in soluzione acquosa ha peso molecolare semplice, e formola semplice hanno anche i fluoruri alchilici e alcalini; ma quando si neutralizzi l'acido fluoridrico con gli alcali o lo si metta a reagire con ossido di mercurio, esso si comporta come H_2Fl_2. Agli ipofosfati alcalini spetta in soluzione la molecola doppia $X'_4P_2O_6$,

Il passaggio inverso dai nitrosolfuri della seconda serie a quelli della prima, per opera della anidride carbonica in soluzione acquosa, avviene secondo l'equazione:

$$4\,[Fe(NO)^2S]K + CO^2 + H^2O = [Fe^4(NO)^7S^3]K + H^2S + KNO + CO^3K^2.$$

Riassumendo tali reazioni si ha: quando si passa dalla prima alla seconda serie

$$[Fe^4(NO)^7S^3]K \xrightarrow{(KOH)} 3\,[Fe(NO)^2S]K$$

si separa un atomo di ferro allo stato ferrico e si svolge un atomo di azoto come N_2O; quando invece si passa dalla seconda alla prima serie

$$4\,[Fe(NO)^2S]K \xrightarrow{(CO^2)} [Fe^4(NO)^7S^3]K$$

si svolge un atomo di zolfo come acido solfidrico, si eliminano un atomo di azoto ed uno di potassio con formazione di iponitrito potassico, e due altri atomi di potassio si trasformano in carbonato.

Dall'andamento di tali reazioni reciproche, che avvengono così facilmente, risulta in modo ben chiaro come il nitrosolfuro della seconda serie $[Fe(NO)^2S]K$ debba formare parte integrante di quello della prima serie, ossia, più precisamente, considerando le proporzioni delle rispettive molecole di nitrosolfuro che intervengono nei due passaggi ora accennati, si deduce che tre anioni $[Fe(NO)^2S]'$ della seconda serie devono trovarsi nel nitrosolfuro della prima serie $[Fe^4(NO)^7S^3]K$. Tale fatto non può trovare migliore espressione se non ammettendo per l'appunto che tre anioni monovalenti $[Fe(NO)^2S]'$ stiano a funzionare da radicali alogenici nell'interno della molecola $[Fe^4(NO)^7S^3]K$, secondo la formola:

$$\left[\mathrm{Fe}\left(\mathrm{Fe}\begin{matrix}(NO)^2\\S\\NO\end{matrix}\right)'^3\right]K$$

formola che interpreta molto bene, come ora vedremo, i mutui passaggi dall'una all'altra serie di nitrosolfuri.

Infatti, per azione della potassa, da una molecola del nitrosolfuro della prima serie se ne formano tre di quello della seconda serie, giacchè i tre anioni $\left(\mathrm{Fe}\begin{matrix}(NO)^2\\S\end{matrix}\right)'$ si distaccano inalterati, venendo salificati dalla potassa:

$$\left[\mathrm{Fe}\left(\mathrm{Fe}\begin{matrix}(NO)^2\\S\\NO\end{matrix}\right)^3\right]K \xrightarrow{(KHO)} 3\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}(NO)^2\\S\end{matrix}\right]K$$

---

mentre l'etere dimetilico ha la formola $(CH_3)_2PO_3$. Gli iodati alcalini hanno peso molecolare semplice, mentre nelle soluzioni di acido iodico esistono rapporti piuttosto complicati tra HIO_3 e $H_2I_2O_6$. Le relazioni tra acidi, sali ed eteri non sono perciò le più semplici immaginabili, e nulla quindi impedisce di attribuire al nitrosolfuro di potassio della seconda serie la formola $[Fe(NO)^2S]K$, malgrado che all'etere etilico spetti l'altra $[Fe^2(NO)^4S^2](C^2H^5)^2$.

mentre si separa l'atomo di ferro isolato (come Fe^2O^3) e si svolge l'NO isolato (allo stato di N^2O).

Nel passaggio inverso si ha invece formazione di una molecola di nitrosolfuro della prima serie da parte di quattro molecole di quello della seconda:

$$4\left[Fe\begin{matrix}(NO)^2\\S\end{matrix}\right]K \xrightarrow{(CO^2)} \left[Fe\left(Fe\begin{matrix}(NO)^2\\S\\NO\end{matrix}\right)^3\right]K$$

durante il quale passaggio, sempre in perfetto accordo con i risultati sperimentali, si ha che dei quattro anioni della seconda serie che prendono parte alla reazione, tre restano inalterati con la loro funzione alogenica, mentre il quarto anione $\left[Fe\begin{matrix}(NO)^2\\S\end{matrix}\right]'$, perdendo un gruppo NO ed un atomo di solfo va a costituire, col residuo della sua molecola, il nucleo dei nitrosolfuri della prima serie.

La formola suddetta, la quale deriva direttamente dalle importanti relazioni che corrono fra i nitrosolfuri delle due serie, deve ora essere discussa circa il grado di ossidazione da attribuirsi ai singoli elementi che la costituiscono. Per illuminarci su questa via è necessario che noi rammentiamo i risultati ottenuti nelle varie demolizioni a cui abbiamo sottoposti i nitrosolfuri delle due serie (vedi ultima nostra Nota, loc. cit.), giacchè è logico che le interpretazioni che possono darsi devono essere in accordo con quelli.

Dalla demolizione dell'anione $[Fe^4(NO)^7S^3]'$ risultano:

in ambiente acido:

$$4\,Fe^{\cdot\cdot} \quad 4\,NO \quad 1 + {}^1/_2\,N^2O \quad 3\,SH^2$$

in ambiente alcalino:

$$4\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} \quad — \quad 3 + {}^1/_2\,N^2O \quad 3\,SR'_2$$

Dalla demolizione dell'anione $[Fe(NO)^2S]'$ risultano:

in ambiente acido:

$$1\,Fe^{\cdot\cdot} \quad 1\,NO \quad {}^1/_2\,N^2O \quad 1\,SH^2$$

in ambiente alcalino:

$$1\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} \quad — \quad 1\,N^2O \quad 1\,SR'_2$$

Ponendo in disparte lo zolfo che è sicuramente di forma solfidrica, non rimangono a discutersi che il grado di ossidazione degli atomi di ferro e la funzione dei gruppi NO. Riflettendo che il primo deve trovarsi in intima dipendenza con quest'ultima, noi riteniamo più agevole e sicuro affrontare la questione dal lato del grado di ossidazione degli atomi di ferro, dalla

risoluzione finale del quale problema è da attendersi la spiegazione ultima della costituzione dei nitrosolfuri.

Per tutte le numerose ragioni che abbiamo esposto specialmente nell'ultima nostra Nota (loc. cit.) noi non riteniamo ammissibile la presenza del ferro ferrico nei nitrosolfuri. Eliminando quindi questo grado di ossidazione, la questione rimane limitata al ferro ferroso, ad ammettere cioè che il ferro dei nitrosolfuri sia allo stato bivalente, nel quale caso la funzione dei gruppi NO sarebbe in parte di molecole sature ed in parte di radicali alogenici. Si può tuttavia fare anche l'ipotesi che una parte del ferro si trovi in un grado minimo di ossidazione, finora non rivelato, vale a dire nella forma monovalente; secondo tale ipotesi, la quale, non deve apparire eccessivamente azzardata, sarebbe allora concesso di attribuire a tutti i gruppi NO la funzione di molecole sature.

Secondo il nostro modo di vedere non rimane quindi che da scegliere fra questi due tipi di formole:

	2ª serie	1ª serie
I)	$\left[\begin{matrix} & \mathrm{NO} & \\ \mathrm{Fe}^{\cdot\cdot} & (\mathrm{NO})' & \mathrm{K} \\ & \mathrm{S} & \end{matrix}\right]$	$\left[\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot}\left(\begin{matrix} & \mathrm{NO} & \\ \mathrm{Fe}^{\cdot\cdot} & (\mathrm{NO})' & \\ & \mathrm{S} & \\ & \mathrm{NO} & \end{matrix}\right)^{\prime 3}\right]\mathrm{K}$
II)	$\left[\mathrm{Fe}^{\cdot}\begin{matrix}(\mathrm{NO})^2 \\ \mathrm{S}\end{matrix}\right]\mathrm{K}$	$\left[\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot}\left(\mathrm{Fe}^{\cdot}\begin{matrix}(\mathrm{NO})^2 \\ \mathrm{S} \\ \mathrm{NO}\end{matrix}\right)^{\prime 3}\right]\mathrm{K}$

Come vedesi, secondo la formola I il nitrosolfuro della 2ª serie $[Fe(NO)^2S]K$ contiene un NO alogenico ed uno con funzione di molecola satura; quello della 1ª serie contiene un NO isolato come molecola satura. Secondo la formula II in entrambi i nitrosolfuri tutti gli NO sono considerati come molecole sature ed il solo zolfo esplica la funzione alogenica.

Esaminiamo questi due tipi di formole per vedere se essi soddisfano a tutto l'insieme delle conoscenze che sino ad oggi si hanno sui ferronitrosolfuri.

Formola I.

Secondo tale formola si spiegano tutti i fatti fondamentali sinora osservati.

1°. *Passaggio dalla 1ª alla 2ª serie.* Si separa un atomo di ferro come Fe^2O^3 e si svolge un atomo di N come N^2O, perchè l'atomo $Fe^{\cdot\cdot}$ isolato riduce in ambiente alcalino l'NO isolato:

$$Fe^{\cdot\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NO)'$$

mentre i tre radicali $(Fe(NO)^2S)'$ danno tre molecole di nitrosolfuro della 2ª serie $[Fe(NO)^2S]K$.

2°. *Passaggio dalla 2ª alla 1ª serie.* Quattro molecole di nitrosolfuro della 2ª serie vanno a costituirne una della 1ª serie. Da una molecola $[Fe(NO)^2 S]K$ si elimina un $(NO)'$, un atomo di zolfo, e l'atomo $Fe^{\cdot\cdot}$ che rimane va insieme alla molecola satura di NO, a costituire il nucleo dei nitrosolfuri della 1ª serie.

3°. *Demolizioni in ambiente acido.* L'accordo con l'esperienza è completo. Il nitrosolfuro della 2ª serie svolge un azoto come NO ed uno come N^2O; quello della 1ª serie quattro atomi di azoto come NO e tre come N^2O. Tutto il ferro rimane disciolto allo stato ferroso.

4°. *Demolizione in ambiente alcalino.* In ambiente alcalino il ferro ferroso riduce la molecola satura NO ad N^2O, passando tutto a ferrico. Per la 2ª serie si ha:

$$Fe^{\cdot\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NO)'$$

per la 1ª serie:

$$4Fe^{\cdot\cdot} + 4NO = 4Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4(NO)'$$

Nella 2ª serie si svolgono infatti i due atomi di azoto come N^2O, nella 1ª serie tutti sette gli atomi di azoto come N^2O, mentre tutto il ferro in entrambi i casi rimane precipitato allo stato ferrico.

La formola suddetta spiega inoltre perchè i nitrosolfuri trattati con sale di argento, a temperatura ordinaria, diano subito e con tanta facilità sviluppo di NO, mentre contemporaneamente si forma un po' di iponitrito di argento; spiega poi perchè essi, trattati con ossidanti, svolgano tutto il loro azoto sotto forma di NO, giacchè l'azione ossidante si esplica su gruppi alogenici $(NO)'$ che passano ad NO.

Formola II.

Pure con tale formola si spiegano tutti i fatti fondamentali finora osservati.

1°. *Passaggio dalla 1ª alla 2ª serie.* Si separa un atomo di ferro allo stato di Fe^2O^3 e si svolge un atomo di azoto come N^2O, perchè l'atomo $Fe^{\cdot\cdot}$ isolato riduce in ambiente alcalino il gruppo NO isolato:

$$Fe^{\cdot\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NO)'$$

mentre si formano tre molecole di nitrosolfuro della 2ª serie.

2°. *Passaggio dalla 2ª alla 1ª serie.* Una molecola $\left[Fe^{\cdot}\begin{matrix}(NO)^2\\S\end{matrix}\right]K$ perde un atomo di solfo, e subendo il processo:

$$Fe^{\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot} + (NO)'$$

fornisce un atomo di ferro bivalente, dando luogo alla formazione di iponitrito, e conservando una molecola satura di NO.

3°. *Demolizioni in ambiente acido.* In ambiente acido il ferro monovalente riduce l'NO saturo ad (NO)'. Difatti per il nitrosolfuro della 2ª serie si ha:

$$Fe^{\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot} + (NO)'$$

e quindi dalla sua demolizione risulta $Fe^{\cdot\cdot}$, un azoto come NO ed uno come N^2O. Per il nitrosolfuro della 1ª serie si ha:

$$3Fe^{\cdot} + 3NO = 3Fe^{\cdot\cdot} + 3(NO)'$$

e si hanno infatti $4Fe^{\cdot\cdot}$, quattro atomi di azoto come NO e tre come N^2O.

4°. *Demolizioni in ambiente alcalino.* In ambiente alcalino il ferro si ossida a ferrico a spese dei gruppi NO. Per il nitrosolfuro della 2ª serie si ha:

$$Fe^{\cdot} + 2NO = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2(NO)'$$

e difatti risulta $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ e tutto l'azoto come N^2O. Per il nitrosolfuro della 1ª serie:

$$1Fe^{\cdot\cdot} + NO = 1Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NO)'$$
$$3Fe^{\cdot} + 6NO = 3Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6(NO)'$$

risultano infatti $4Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ e tutti sette gli atomi di azoto si svolgono come N_2O.

Con la formola II si spiega parimenti perchè l'anione dei nitrosolfuri eserciti un'azione riducente. Ad es.:

$$[Fe^4(NO)^7 S^3]' + 3Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 7Fe^{\cdot\cdot} + 7NO + 3S''$$

Tendendo il ferro in ambiente acido a stabilirsi a $Fe^{\cdot\cdot}$ è naturale che avvenga uno dei seguenti due processi, diretto od indiretto:

1) $$Fe^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}$$

2) $$Fe^{\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot} + (NO)'$$
$$(NO)' + Fe^{\cdot\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + NO$$

Nel 1° caso i $3Fe^{\cdot}$ sono ossidati direttamente da $3Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ a $3Fe^{\cdot\cdot}$, dando in complesso $6Fe^{\cdot\cdot}$. Nel 2° caso i $3Fe^{\cdot}$ sono ossidati da $3Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ a $3Fe^{\cdot\cdot}$ indirettamente per mezzo dell'NO. In entrambi i processi risultano $6Fe^{\cdot\cdot}$ che si sommano all'atomo $Fe^{\cdot\cdot}$ preesistente nella molecola del nitrosolfuro, formando in complesso $7Fe^{\cdot\cdot}$ mentre tutto l'azoto si svolge sotto forma di NO, come vuole l'esperienza.

Con la stessa formola si spiega anche perchè nel trattamento con un sale di argento si formi una certa quantità di iponitrito di argento. Data la grande potenza riduttrice che è logico attribuire al $Fe^{\cdot}$, anche a temperatura ordinaria si ha:

$$3Fe^{\cdot} + 3NO = 3Fe^{\cdot\cdot} + 3(NO)'$$

i quali $(NO)'$ giustificano la formazione di una certa quantità di iponitrito di argento, mentre il resto dell'NO si svolge inalterato.

Come si vede la costituzione dei nitrosolfuri può essere rappresentata da due formole diverse

$$\left[Fe^{\cdot\cdot}\left(\begin{matrix}NO\\ Fe^{\cdot\cdot}(NO)'\\ S\\ NO\end{matrix}\right)^{3}\right]K \qquad \left[Fe^{\cdot\cdot}\left(\begin{matrix}Fe^{\cdot}(NO)^{2}\\ S\\ \\ NO\end{matrix}\right)^{3}\right]K$$

ciascuna delle quali per conto suo dà pienamente spiegazione dei risultati che finora l'esperienza ci ha fornito. Entrambe le formole derivano da uno stesso schema di struttura che a noi è stato suggerito direttamente dall'esperienza e differiscono fra loro soltanto per il grado di ossidazione degli atomi di ferro (1). Lo stato attuale delle nostre conoscenze su questi composti non ci permette di decidere facilmente tra le due formole. Alla risoluzione ultima del problema occorrerà certamente il sussidio di nuovi fatti sperimentali e noi indirizzeremo anche in questo senso le nostre indagini. Ma lasciando in disparte la questione del grado di ossidazione del ferro, a noi interessa sopratutto far rilevare che lo schema generale della struttura dei nitrosolfuri dovrà indubbiamente rimanere quale noi lo abbiamo fissato, deducendolo dai rapporti che legano fra loro i sali della 1ª e della 2ª serie. Noi ci proponiamo di poter confermare quanto prima con nuove esperienze queste nostre deduzioni.

Chimica. — *Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati. (Equilibrio nel sistema fenolo-cicloesanolo).* Nota di L. Mascarelli e U. Pestalozza, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) L'ammettere l'esistenza di composti del ferro monovalente non deve a parer nostro presentare alcuna difficoltà, specie oggi che assistiamo alla rivelazione continua di nuove forme di combinazioni esplicate dagli elementi. Sembra invero che al disotto della forma limite sia possibile, per molti di essi, il passaggio graduale attraverso a tutte le forme inferiori di combinazione; tutto sta nello imbattersi o nel ricercare le condizioni, certamente eccezionali o delicate, nelle quali possono a noi manifestarsi delle forme che comunemente ci sfuggono.

L'esistenza di composti del tipo $Fe\,X'$ non deve quindi a priori apparire affatto eccezionale, ed è naturale che il ferro, in tale stato di ossidazione, agisca da potente riduttore, come abbiamo visto che fa nei nitrosolfuri anche a temperatura ordinaria. Dato poi l'ambiente fortemente riducente nel quale prendono origine questi sali non deve apparire strana la supposizione che può farsi della presenza in essi del ferro monovalente.

Fisiologia. — *Nuove ricerche circa gli effetti delle iniezioni del succo d'ipofisi e di altri succhi organici sull'accrescimento somatico* (1). II Nota del dott. Ugo Cerletti, presentata dal Socio Luciani.

In una Comunicazione presentata a questa R. Accademia nel luglio 1906, rendevo conto di una serie di esperimenti intesi a determinare gli effetti delle iniezioni del succo d'ipofisi sull'accrescimento somatico.

Gli esperimenti consistettero essenzialmente nel sottoporre giovani cavie, conigli e cani ad una lunga serie d'iniezioni endoperitoneali di un'emulsione glicerico-acquosa dell'ipofisi d'agnello. Animali della stessa covata e, per quanto era possibile, dello stesso peso, venivano sottoposti ad una identica serie d'iniezioni di glicerina ed acqua ed eran tenuti nelle stesse condizioni di vita dei primi, per controllo. Gli effetti riscontrati in tutti gli animali posti in esperimento, dopo un periodo di tempo che variò dai due ai cinque mesi, furono i seguenti: *a*) differenza in meno nel peso del corpo degli animali iniettati con emulsione d'ipofisi, confrontato col peso dei rispettivi animali di controllo; *b*) differenza in meno nello sviluppo delle ossa, specialmente nella lunghezza delle ossa degli arti, degli animali iniettati con emulsione d'ipofisi.

In quella prima Nota riferivo succintamente i primi dati risultati dall'esame e dalle misurazioni eseguite sulle ossa delle cavie e di alcuni conigli, denudate dalle parti molli. Poichè, in seguito, ho potuto estendere le mie osservazioni sopra le ossa di altri conigli che venivo a mano a mano sacrificando, nonchè sulle ossa di un gruppo di cani e di un gruppo di agnelli assoggettati agli stessi esperimenti, credo utile riferirne qui brevemente.

L'esame del sistema scheletrico nei varî animali ha fatto rilevare che le differenze tra le ossa degli animali iniettati con le varie emulsioni e quelle degli animali di controllo, sono più spiccate a carico delle ossa della gamba, e perciò mi limito a riferire i dati ad esse relativi.

Quantunque anche ad occhio sia facile apprezzare una differenza di lunghezza tra le ossa *delle cavie* iniettate e quelle delle cavie di controllo, tuttavia, essendo difficile, per la loro piccolezza e per la scabrosità delle epifisi, di adattarvi le branche del calibro in modo da poter essere certi dell'esattezza delle misurazioni, ometto le cifre ottenute, preferendo riferirmi a quelle, certamente più esatte, raccolte sulle ossa più voluminose degli altri animali.

(1) Dal laboratorio anatomo-patologico della R. Clinica Psichiatrica di Roma, diretta dal prof. A. Tamburini.

Conigli. Riporto innanzi tutto, le misure delle tibie di conigli iniettati con emulsione d'ipofisi e dei rispettivi controlli, nonchè il peso delle ossa della gamba (vedi fig. 1) (1).

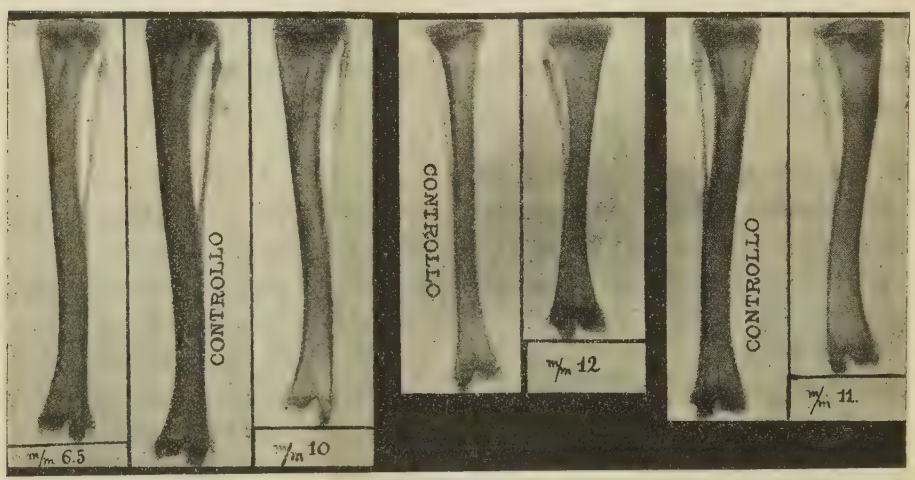


FIG. 1. — Radiografie. Le differenze in lunghezza, segnate in $^{m}/_{m}$, riguardano l'immagine radiografica e perciò differiscono alquanto dalle misure prese direttamente sulle ossa, che comprendono anche le cartilagini articolari. Per queste misure vedasi la tabella.

		Lunghezza della tibia	Epifisi sup. diam. trasv.	Epifisi inf. diam. trasv.	Diafisi diam. ant-post.	Diafisi diam. trasv.	Peso delle ossa della gamba
Gruppo A	Ipofisi	mm. 80,7	17,3	14,2	0,50	0,70	gr. 6,67
	Controllo	90,5	16,7	13,5	0,45	0,70	6,67
Gruppo B	Ipofisi	72,5	16,5	14,0	0,40	0,54	4,46
	Controllo	84,5	15,0	12,0	0,40	0,55	4,81
Gruppo C	Ipofisi	94,5	16,5	14,0	0,50	0,60	5,73
	Controllo	100,8	17,0	14,0	0,50	0,60	6,69
Gruppo D	Ipofisi	94,0	16,5	14,4	0,50	0,70	7,45
	Ipofisi	91,0	18,0	14,5	0,53	0,70	6,79
	Controllo	100,0	17,0	14,0	0,50	0,70	7,45

Da queste cifre risulta: 1) un minore sviluppo in lunghezza, di grado notevole, della tibia dei conigli iniettati con emulsione d'ipofisi, in confronto con i rispettivi controlli; 2) il diametro trasverso delle epifisi dei conigli iniettati è maggiore che nei rispettivi controlli, sia in cifra relativa alla lunghezza, sia, in quasi tutti i casi, in cifra assoluta; 3) i diametri della diafisi nei conigli iniettati, si conservano uguali a quelli degli animali di controllo; in cifra relativa alla lunghezza, quindi, sono maggiori negli animali

(1) Per economia di spazio non riporto le fotografie delle ossa in questione, ma soltanto le radiografie. Queste sono più che sufficienti a dare un'idea delle differenze di lunghezza; le misure, però, vennero prese sul pezzo, comprendendovi quindi anche le cartilagini articolari.

iniettati; 4) il peso delle ossa dei conigli iniettati, in genere, è minore del peso delle ossa dei rispettivi controlli.

Cani. Già nella Nota precedente avevo riportato alcuni dati circa un gruppo di cani che avevo posto da poco in esperimento. Si trattava di sei cani (cinque femmine ed un maschio) nati dalla stessa madre, messi in esperimento all'età di un mese (vedi fig. 2). Un cane (femmina) fu tenuto per controllo, ossia iniettato regolarmente ogni tre giorni con acqua e glicerina; quattro cani (tre femmine ed il maschio) furono iniettati ogni tre giorni

Fig. 2. — Il gruppo dei cani all'inizio dell'esperimento.

con emulsione d'ipofisi d'agnello (circa ctg. 30 per iniezione) con opportune variazioni nell'intensità del trattamento; un cane infine (femmina) fu iniettato regolarmente ogni tre giorni con emulsione di tessuto tiroideo d'agnello (30 ctg. per iniezione). Il tracciato del peso di questi animali, dimostrava, dopo 78 giorni (v. tracciato nella I Nota), nei cani iniettati con emulsione d'ipofisi, una differenza in meno, a confronto col cane di controllo; nel cane iniettato con emulsione di tiroide si verificava il *maximum* di differenza in meno (Controllo gr. 9000; iniez. tiroide gr. 6330). Una serie di misurazioni prese sul vivo, con tecnica forzatamente imperfetta, rivelava altresì una differenza in meno nella lunghezza della gamba nei cani iniettati, sia con emulsione di ipofisi che con emulsione di tiroide.

Continuata la serie delle iniezioni per altri 25 giorni, ha persistito la differenza di peso tra gli animali iniettati con emulsione d'ipofisi e con emulsione di tiroide e l'animale di controllo; inoltre, già ad occhio si potevano rilevare spiccate differenze nella statura dei diversi cani (vedi fig. 3). Il cane di controllo (A) appariva un po' più grande del cane iniettato con emulsione di tiroide (F). Questo appariva soprattutto molto più magro di quello. Il cane di controllo, poi, era notevolmente più grande dei cani iniettati con emulsione d'ipofisi, specie di quel cane che aveva ricevuto le massime dosi (B). La differenza di statura appariva meno spiccata col cane che aveva ri-

cevuto le minime dosi (E). I cani iniettati con emulsione d'ipofisi si presentavano ben nutriti, robusti, vivaci e socievoli quanto il cane di controllo; invece il cane iniettato con emulsione di tiroide, oltre ad apparire macilento, era fiacco, poco vivace, d'umore ringhioso.

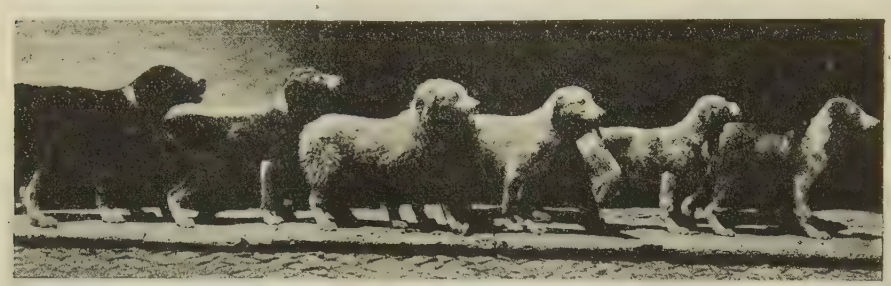


Fig. 3. — Il gruppo dei cani dopo tre mesi.

Sacrificati gli animali, all'autopsia si constatò, macroscopicamente, l'assenza di ogni fatto morboso a carico dei varî organi, in tutti i cani; si ri-

Fig. 4. — Radiografie delle ossa della gamba (arto posteriore) dei cani. Vale per questa figura l'avvertimento alla Fig. 1.

levò la ricchezza del grasso sottocutaneo e periviscerale nel cane di controllo e nei quatto cani iniettati con emulsione d'ipofisi, la notevole scarsità di grasso nel cane iniettato con emulsione di tiroide.

Nella tabella che segue, sono indicate le misure della tibia dei cani in esperimento (v. fig. 4) ed il peso delle due ossa della gamba prese insieme.

	Lunghezza della tibia	Epifisi sup. diam. trasv.	Epifisi inf. diam. trasv.	Diafisi (1) diam. min.	Peso
A. Controllo	cm. 15,85	cm. 3,70	cm. 2,95	cm. 1,20	gr. 58,5
B. Ipofisi dosi mass.	13,80	3,50	2,90	1,20	49,5
C. Ipofisi	14,00	3,60	3,05	1,10	49,0
D. Ipofisi	14,35	3,60	2,95	1,15	49,5
E. Ipofisi dosi min.	14.50	3,55	2,95	1,10	45.5
F. Tiroide	14,80	3,55	2,80	1,10	44,5

Risulta da queste cifre: 1) un minore sviluppo di grado rilevante, in lunghezza, della tibia dei cani iniettati con emulsione d'ipofisi, in confronto con i rispettivi controlli; 2) questo minore sviluppo è tanto più accentuato per quanto maggiore è la quantità di emulsione iniettata; 3) in cifra relativa alla lunghezza, il diametro trasverso dell'epifisi superiore dei cani iniettati, è maggiore di quello del cane di controllo; il diametro trasverso dell'epifisi inferiore, in cifra assoluta, è uguale o maggiore, e per conseguenza, relativamente alla lunghezza, è notevolmente maggiore di quello dell'animale di controllo; 4) relativamente alla lunghezza, il diametro della diafisi è maggiore negli animali iniettati con emulsione d'ipofisi. Questo fatto risulta dalla tabella seguente:

	Rapporto normale con la lunghezza	Lunghezza effettiva	Differenza
Cane B. Ipofisi dosi mass.	cm. 10,6	cm. 11,0	mm. + 4
» C. Ipofisi	10,8	11,5	+ 7
» D. Ipofisi	10,9	11,0	+ 1
» E. Ipofisi dosi min.	10,4	12,0	+ 16
» F. Tiroide	11,1	11,0	— 1

5) il peso delle ossa dei cani iniettati con emulsione d'ipofisi, in cifra assoluta è minore di quello delle ossa del cane di controllo; il peso è minore altresì in cifra relativa alla lunghezza, salvo che nel cane B, nel quale supera di poco il peso proporzionale alla lunghezza. Infatti, calcolando il rapporto tra il peso e la lunghezza, otteniamo la tabella seguente:

	Rapporto normale con la lunghezza	Peso effettivo	Differenza
Cane B. Ipofisi dosi mass.	gr. 48,6	gr. 49,5	+ 0,9
» C. Ipofisi	51,6	49,0	— 2,6
» D. Ipofisi	52,7	49,5	— 3,2
» E. Ipofisi dosi min.	53,4	45,5	— 7,9
» F. Tiroide	54,6	44,5	— 10,1

Dei dati relativi al cane iniettato con emulsione di tiroide mi occuperò più avanti, trattando degli esperimenti eseguiti con iniezioni di varî succhi organici.

Agnelli. — Già dissi nella mia prima Nota, che, se io mi ero servito, per preparare l'emulsione d'ipofisi, della glandola di agnello, ciò dipendeva

(1) Nei cani, essendo la diafisi a sezione tondeggiante, ne ho calcolato soltanto il diametro minimo.

dalle difficoltà materiali inerenti al modo di procacciarmi quotidianamente in quantità sufficiente le ipofisi necessarie per un esperimento di lunga durata. Se ho eseguito la maggior parte dei miei esperimenti sopra animali di specie diversa da quella che mi forniva il materiale d'iniezione, ciò fu per due ragioni: in primo luogo, perchè non è possibile avere più agnelli nati di una stessa portata ed è molto difficile procurarsene anche soltanto due; in secondo luogo, per la grave spesa che importa l'acquisto ed il mantenimento di parecchi di tali animali.

Nondimeno ho potuto procurarmi sei agnelli della stessa razza nati da madri diverse, a distanza di uno o due giorni al più uno dall'altro, e scelti fra molti, in modo che il loro peso iniziale fosse per quanto possibile uniforme (v. figura 5).

Fig. 5. — Gli agnelli all'inizio dell'esperimento.

Tre di questi agnelli erano maschi e tre femmine. Due agnelli (uno maschio, l'altro femmina) sottoposi ad una serie, a giorni alterni, di iniezioni endoperitoneali di emulsione glicerico-acquosa d'ipofisi d'agnello, in ragione di una ipofisi per iniezione; due altri (parimenti maschio e femmina) ad una identica serie d'iniezioni di emulsione di tessuto tiroideo di agnello, in ragione di 30 ctg. di tiroide per iniezione; un maschio fu assoggettato ad una identica serie d'iniezioni di emulsione di tessuto muscolare d'agnello (30 ctg.); infine una femmina ad una identica serie d'iniezioni di acqua e glicerina, per controllo.

Nelle prime settimane che seguono lo svezzamento, epoca in cui ho incominciato le esperienze, gli agnelli male si acconciano all'alimento erbaceo, specie se vengono tolti al loro ambiente naturale; oltre a ciò, essi sopportano non senza danno la periodica operazione dell'iniezione. Sta il fatto che tutti gli agnelli, nel primo mese, si mostrarono molto deperiti, specialmente i due agnelli sottoposti alle iniezioni di emulsione tiroidea. Allo scader del primo mese questi due agnelli manifestarono ad un tratto gravi fenomeni di debolezza, e, per quanto fosse subito sospeso il trattamento, entro due giorni vennero a morte. Verso la stessa epoca il maschio iniettato con emulsione d'ipofisi, morì per infezione peritoneale.

I tre agnelli restanti, invece, col proceder del tempo si rimisero in forze e, in breve, presero l'aspetto di robusti e vivaci pecorini. L'esperimento continuò quindi regolarmente, durante 130 giorni, con un agnello maschio iniettato con emulsione di muscolo, un agnello femmina, iniettato

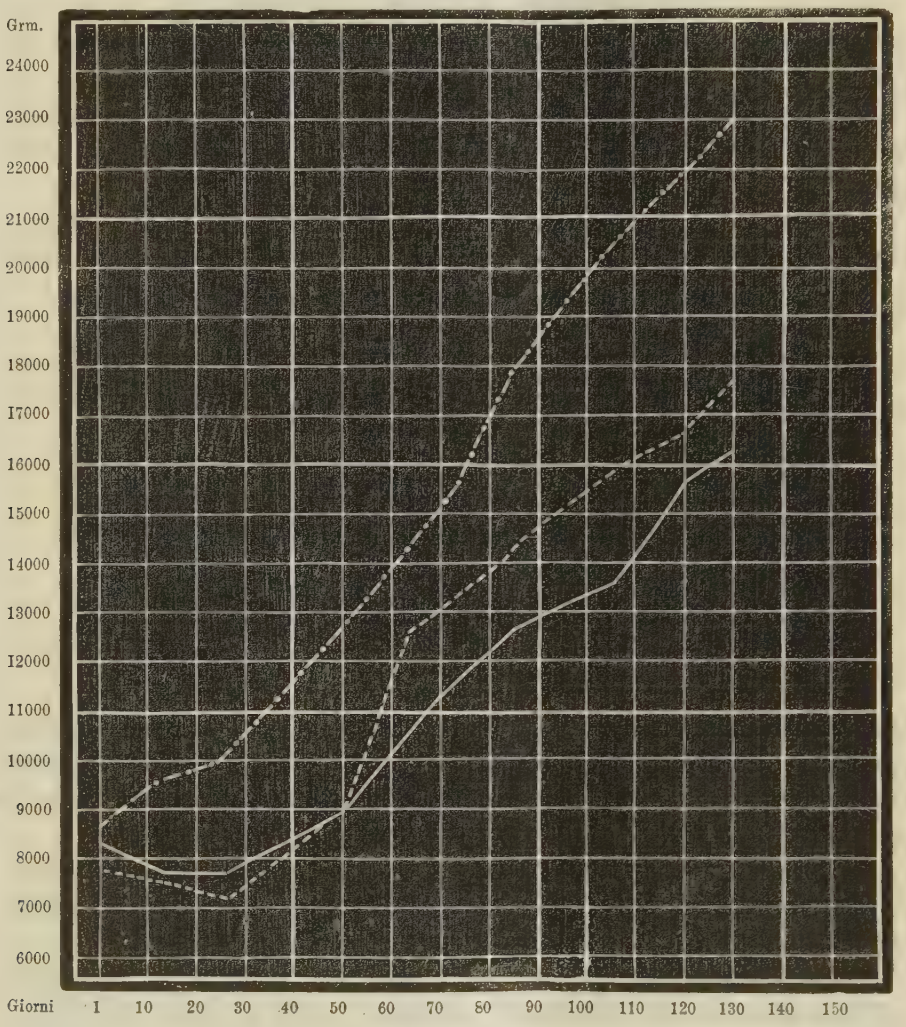


Fig. 6. — Tracciato del peso degli agnelli.

La linea tratteggiata indica l'accrescimento del peso del controllo; la linea a punti e linee indica l'accrescimento del peso dell'agnello sottoposto alle iniezioni di emulsione di tessuto muscolare; la linea continua indica l'accrescimento del peso dell'agnello sottoposto alle iniezioni di emulsione d'ipofisi.

con emulsione d'ipofisi e un agnello femmina iniettato con acqua e glicerina per controllo.

Il tracciato del peso di questi agnelli (v. fig. 6) dimostra come l'agnello trattato con emulsione ipofisaria, malgrado all'inizio pesasse 500 gr. più del

controllo, entro 50 giorni ne è raggiunto e poi sempre più distanziato, finchè al termine dell'esperimento pesa 1500 gr. meno del controllo. L'agnello iniettato con emulsione di muscolo, pesava all'inizio gr. 1500 più del controllo; alla fine dell'esperimento lo ha distanziato di ben 5500 gr. Bisogna rammentare qui che si tratta di un maschio.

Adunque, per riguardo agli effetti delle iniezioni d'emulsione d'ipofisi sul peso del corpo, si ripete per gli agnelli quanto si è verificato per le cavie, per i conigli e per i cani, ossia una differenza in meno nel peso degli animali iniettati con emulsione d'ipofisi a confronto con gli animali di controllo.

Quattro mesi dopo l'inizio dell'esperimento, a colpo d'occhio si apprezzava una rilevante differenza nella statura e in tutte le proporzioni del corpo

Fig. 7. — Gli agnelli alla fine dell'esperimento.

fra i tre agnelli. Il più sviluppato era il maschio, sottoposto alle iniezioni di emulsione di muscolo; la femmina iniettata con emulsione d'ipofisi appariva notevolmente più piccola della femmina testimonio, iniettata con acqua e glicerina (v. fig. 7).

Sacrificati gli animali, 130 giorni dopo iniziato l'esperimento, all'autopsia non si è rilevato alcun fatto morboso a carico dei varî organi. Ottimo fu riconosciuto lo stato di nutrizione di tutti e tre gli agnelli.

L'esame delle ossa spogliate dalle parti molli conferma in tutto i dati di fatto stabiliti con le precedenti esperienze (v. fig. 8). Nella tabella che segue, riporto le misure ed il peso delle tibie degli agnelli in questione:

	Lungh. della tibia	Epifisi sup. diam. trasv.	Epifisi infer. diam. trasv.	Diafisi diam. trasv.	Diafisi diam. ant. post.	Peso della tibia
	cm.	cm.	cm.	mm.	mm.	gr.
A. Controllo . .	17,0	3,7	2,75	12,0	9,8	48,5
B. Iniez. ipofisi .	16,1	3,7	2,75	11,9	9,8	47,0
C. Iniez. muscolo.	17,3	4,2	3,00	14,5	11,5	70,5

Anche negli agnelli, adunque, in seguito alle iniezioni di emulsione d'ipofisi, si osserva: 1) Un rilevante minore sviluppo in lunghezza della tibia. 2) In

cifra relativa alla lunghezza, il diametro trasverso delle due epifisi è maggiore negli animali iniettati con emulsione ipofisaria; in cifra assoluta è uguale al

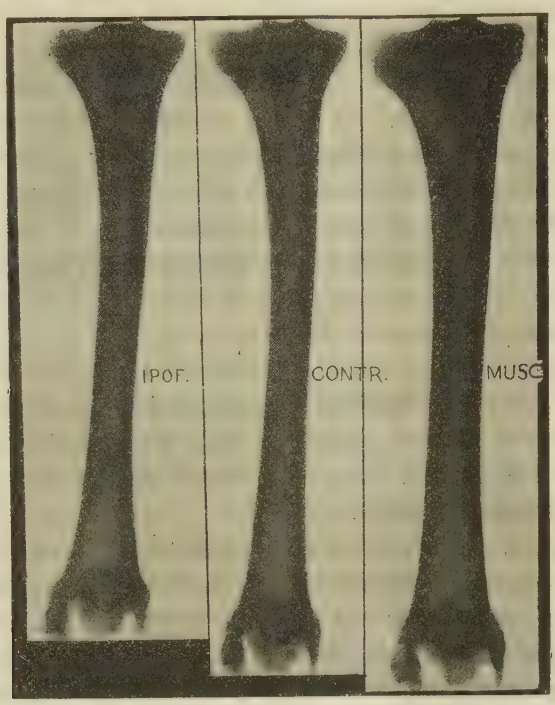


Fig. 8. — Radiografie delle tibie degli agnelli. Vale per questa figura l'avvertimento alla Fig. 1.

diametro delle epifisi dell'agnello di controllo. 3) Il diametro della diafisi, in cifra relativa alla lunghezza, è maggiore nell'animale iniettato. 4) Il peso delle ossa è minore che nell'animale di controllo.

Microbiologia. — *Osservazioni sui Sarcosporidi* [1]. Nota del dott. A. Negri, presentata dal Socio B. Grassi.

Nelle così dette « spore » di alcuni Sarcosporidi, che sono attualmente descritti come specie distinte, ho potuto mettere in evidenza alcune particolarità, sulle quali credo opportuno richiamare l'attenzione.

Io mi limiterò per ora alla descrizione dei reperti che, col sussidio del metodo di colorazione del Romanowsky, ho ottenuto nelle spore. Spero però di poter portare presto altri contributi di fatti alla conoscenza di questi interessanti protozoi parassiti ancora così poco noti sia nella loro morfologia che nel loro ciclo di sviluppo.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Patologia generale della R. Università di Pavia. Nota presentata nella seduta del 2 febbraio 1908.

Per lo studio delle spore, materiale abbondante mi è stato fornito dal *Mus decumanus* Pall., i cui muscoli con una certa frequenza ho trovato infetti dal Sarcosporidio noto come *Miescheria muris* Blanch. o *Sarcocystis muris* (Blanchard) Labbé.

Dai muscoli infetti, con forme parassitarie sviluppate e visibili ad occhio nudo, non è difficile, con rapida ed accurata dilacerazione, ottenere liberi interi parassiti ovvero lunghi frammenti di essi. Dilacerando poi finamente tali parassiti, sul vetrino copri- o portaoggetti, in una goccia di soluzione di cloruro di sodio al 0,75 %, si rendono a loro volta libere numerose le spore che, convenientemente distese e lasciate essiccare sullo stesso od altro vetrino, si prestano poi nel modo più adatto ai successivi e noti tempi del metodo del Romanowsky.

A questo metodo, reso oramai così pratico e sicuro per opera del Giemsa, io ho dato di solito la preferenza, in modo speciale per lo studio della struttura del nucleo e del comportamento della cromatina nucleare che viene squisitamente differenziata, come non è dato raggiungere con nessun altro metodo di colorazione nucleare.

Le spore, nei preparati eseguiti con le modalità ora accennate e con quelle cautele atte ad impedire alterazioni di forma, presentano di regola il noto aspetto caratteristico che si rileva anche all'esame a fresco.

Sono corpicciuoli a forma di falce o di semiluna, a contorni regolari, ad estremità rotondeggianti; con il metodo del Romanowsky, nel protoplasma, quasi in totalità finamente granuloso e che assume un'intensa colorazione azzurra, si differenzia, elettivamente colorato in rosso o in rosso violaceo, un nucleo che di rado è situato nella parte mediana, di regola invece è spostato verso uno dei poli dell'elemento.

Il nucleo risulta di un numero rilevante di blocchetti di cromatina più o meno ravvicinati fra loro e che spesso mostrano la tendenza a disporsi in serie lineari; il loro insieme forma un piccolo ammasso ovoidale, a contorni di frequente irregolari, frastagliati, senza limite di divisione netta dal protoplasma. L'asse maggiore del nucleo di solito è disposto in direzione parallela all'asse longitudinale della spora; il diametro trasverso, di regola, è di poco inferiore a quello del corpuscolo falciforme che lo racchiude.

Il protoplasma, come ho accennato, è granuloso, ma non in tutto il corpo della spora: una delle estremità, quella opposta al nucleo, con il metodo del Romanowsky, per un tratto apparisce di frequente jalina, quasi omogenea; tale porzione non assume la caratteristica colorazione azzurra, ma qualche volta rimane incolora, qualche altra presenta una leggera tinta rosea.

Sparsi nel protoplasma si riscontrano inoltre spesso dei granuli rotondeggianti ovvero di aspetto irregolare, che con il metodo del Romanowsky si differenziano in modo affatto simile alla cromatina nucleare.

La grandezza, il numero di tali formazioni e la loro sede non sono costanti: se ne possono trovare fin 4 o 5 in una sola spora, eccezionalmente di più; di regola sono uno o due granuli per elemento, taluni in vicinanza immediata del nucleo, altri invece più o meno da esso allontanati con disposizioni che possono essere le più diverse.

Questi i dati di fatto che ho potuto rilevare, con la tecnica su ricordata, nei « corpuscoli falciformi » di aspetto tipico della *Sarcocystis muris*.

I miei reperti in proposito non fanno che confermare quanto nelle spore di altri Sarcosporidi è già stato reso noto per opera di altri ricercatori; da alcuni dei quali è stato pure adoperato, per lo studio di questi elementi, il metodo di colorazione del Romanowsky (1).

Accanto alle spore dell'aspetto e della struttura ora descritte, nelle forme di *Sarcocystis muris* bene sviluppate, se ne trovano, sebbene in numero minore, altre in cui il modo di disporsi della cromatina nucleare subisce delle modificazioni più o meno accentuate, unite alle quali procedono modificazioni più o meno rilevanti della forma di tutto il corpo cellulare.

È su questi speciali aspetti del nucleo e del corpo protoplasmatico che non credo inutile soffermarmi.

Anche tra le spore che ho indicato — per riguardo alla forma — come tipiche, si possono rilevare differenze. Ma sono diversità di grado leggero; riguardano il vario modo di riunirsi dei blocchetti della cromatina nucleare, e più che altro l'aspetto d'insieme di tutto l'elemento.

Riferendomi a quest'ultimo, ricordo che, mentre la distanza massima tra le due estremità della spora si mantiene intorno a 13-15 μ, il diametro massimo trasversale presenta oscillazioni relativamente più ampie, in modo che da elementi larghi 2,5-3 μ, si passa ad altri che, pur conservando le peculiari note su descritte e che ho cercato riprodurre nella fig. 1, hanno un aspetto alquanto più tozzo, per il maggior sviluppo assunto dal diametro trasverso.

In alcune di queste spore si riporta inoltre l'impressione che i diametri del nucleo siano superiori alla normale. Se ciò sia in relazione con un aumento reale della cromatina nucleare, ovvero sia da riferirsi a un meno intimo rapporto reciproco dei singoli blocchetti cromatici, io non saprei però decidere con sicurezza.

Si tratta, ad ogni modo, sempre, anche in questi casi, di nuclei la cui

(1) M. Koch, *Ueber Sarcosporidien*. Verhand. des V. Intern. Zoolog. Congresses zu Berlin 1901. Jena, Fischer, 1902. — Laveran, citato da Mesnil nel Bulletin de l'Institut Pasteur, 1907, in una Nota aggiunta al riassunto del lavoro del Perrier: *Structure de la spore de Sarcocystis tenella* (Raill.) ecc.

cromatina è riunita a costituire un corpicciuolo unico, rotondeggiante od ovoidale, con la solita disposizione e sede nell'interno della spora.

Una prima modificazione di questo aspetto si ha per la comparsa di un'incisura che divide, per un tratto più o meno esteso, l'ammasso di cromatina in due porzioni. Procede tale divisione da quel lato del contorno nucleare che è rivolto verso il polo della spora più lontano dal nucleo, continua poi verso l'altro polo seguendo un piano parallelo all'asse maggiore del « corpuscolo falciforme ».

Talora appena accennata, in altri casi l'incisura è più manifesta; ne risulta un ammasso di cromatina — il nucleo — dal quale si staccano e si avanzano nel protoplasma due spessi cordoni più o meno lunghi, come si possono osservare nelle figg. 2, 3 e 4; in quest'ultima la cromatina ancora indivisa è in quantità minore che nelle due forme precedenti.

Altre volte poi si trova che la cromatina è disposta in un cordone di spessore quasi uniforme e che descrive un'ansa le cui branche si orientano nella direzione dell'asse maggiore della spora.

Da caso a caso esistono note speciali, per ciò che si riferisce ai particolari, nel modo di presentarsi della cromatina; quello che però mi interessa di far rilevare è che il processo in tutte le spore si svolge essenzialmente nello stesso modo e conduce dall'unico ammasso primitivo nucleare alla formazione di due ammassi allungati che ad un estremo possono ancora presentare rapporti di continuità fra di loro: di tale aspetto può dare una idea la fig. 5.

Il corpo di tali spore è di regola ingrossato per aumento più o meno notevole del diametro trasversale (v. le figg. 2, 3, 4, 5); ciò però non si verifica sempre, in quanto gli stessi reperti si possono ottenere anche nel nucleo di « corpuscoli falciformi » di forma e dimensioni quasi normali.

In altre spore la disposizione della cromatina in due cordoni allungati, ancora uniti fra loro ovvero nettamente divisi, più non si riscontra; invece si notano due ammassi che vanno assumendo i caratteri proprii del nucleo delle spore tipiche.

Sono infatti due corpi, ora di forma piuttosto allungata (fig. 7), ora di forma che si avvicina di più alla ovale (fig. 6), disposti col maggior asse parallelamente fra loro e all'asse longitudinale della spora, talora ancora riuniti da tratti di cromatina (fig. 6), talora invece del tutto indipendenti (fig. 7).

Nella *Sarcocystis muris*, nei parassiti sviluppati, tali spore si trovano relativamente abbondanti; sono caratterizzate da una forma ovale, ovvero a rene colla concavità pochissimo accentuata.

Da esse si passa ad altre nelle quali esistono due nuclei bene individualizzati e distinti fra loro, per forma, dimensioni e struttura simili al nucleo della spora tipica (fig. 8).

Anche queste spore sono contraddistinte da una forma a rene ovvero ovalare; in talune, nel protoplasma finemente granuloso, lungo un piano longitudinale che divide l'elemento in due metà simmetriche, ognuna delle quali contiene un nucleo, si rileva un aspetto più chiaro, come dovuto ad una rarefazione del protoplasma.

È lungo questo piano longitudinale che, ad un dato momento, avviene la divisione della spora in due metà uguali e simmetriche, colla formazione di due nuovi individui.

La fig. 9, la quale riproduce una spora che ad un estremo è ancora per un tratto indivisa mentre ha già dato origine a due spore tipiche quasi complete, riunite a loro volta per l'estremità più appuntita, mi sembra in proposito molto dimostrativa.

A questa credo si possa collegare la fig. 10; si tratta qui di due spore ancora in intimo rapporto ai loro poli, con disposizione così caratteristica da lasciar supporre con ogni fondamento che rappresentino il prodotto ultimo del processo di divisione che si è andato delineando dall'esposizione metodica dei singoli reperti.

Oltre che nella *Sarcocystis muris*, le mie osservazioni sulle spore si sono rivolte anche su di un altro Sarcosporidio, sulla *Sarcocystis Bertrami* Doflein, che pure con una relativa frequenza ho riscontrato in queste regioni nelle fibre muscolari dell'esofago dell'*Equus caballus* L.

Dirò subito che anche nei preparati di spore di *Sarcocystis Bertrami* eseguiti con le modalità tecniche su riferite e colorate con il metodo del Romanowsky-Giemsa, io ho potuto verificare quanto ho già descritto nel Sarcosporidio del topo delle chiaviche.

Non mi diffondo perciò in particolari, per evitare inutili ripetizioni. Ricordo solo che anche nella *Sarcocystis Bertrami* il maggior numero di spore presenta la forma tipica ben nota; evidente pure in molte di esse è l'aspetto jalino di quella porzione del protoplasma che costituisce l'estremità più lontana dal nucleo (v. la spora a sinistra nella fig. 11); rarissimi invece, quasi mancanti, almeno ne' miei preparati, i granuli sparsi nel corpo della spora e che nella *Sarcocystis muris* assumono, con il metodo del Romanowsky, la colorazione della cromatina.

Nel nucleo è possibile accertare in questa specie tutti gli aspetti e le modificazioni sovra esposte. Si possono osservare nuclei che presentano un iniziale disporsi della cromatina in due cordoni. Da questi, attraversando una serie di stadi di passaggio, si giunge ad elementi in cui tutta la cromatina forma un'ansa colle branche nella direzione dell'asse maggiore della spora, aspetto caratteristico non infrequente nel parassita del cavallo, e di cui la fig. 11 può dare un concetto abbastanza preciso.

In modo simile a quanto avviene nella *Sarcocystis muris*, anche in

queste spore si ha poi la formazione di due cordoni nucleari distinti, prima allungati e che poi vanno a mano a mano raccogliendosi in due nuclei figli; contemporaneamente il corpo della spora tende ad assumere una forma che si avvicina sempre più alla ovalare (v. fig. 12).

Non mi è stato possibile nel parassita del cavallo sorprendere spore con la divisione in atto; tuttavia ne ho spesso osservato di quelle riunite a due a due, con la disposizione che ho descritto nella *Sarcocystis muris* e che ho riprodotto nella fig. 10.

Anche questo reperto mi convince che in ambedue i parassiti si svolge nello stesso modo il medesimo ordine di fatti.

Su questi fatti mi soffermo per ora. Io credo che essi si possano tutti riunire e collegare tra loro e interpretare come l'espressione di un processo di divisione delle spore, che si svolge con leggi determinate e costanti, passando attraverso stadi che si susseguono con ogni probabilità nell'ordine col quale li ho esposti.

Si comprende che io non posso riferirmi che alle spore dei Sarcosporidi da me finora studiati (1).

Che i varî aspetti presentati talvolta nelle spore dal nucleo e anche dal corpo cellulare si debbano riferire a vera struttura, io credo di poterlo affermare con sicurezza escludendo in modo reciso che si possa trattare di eventuali prodotti di alterazione rispettivamente del nucleo o del corpo protoplasmatico, dovute o alle modalità di preparazione ovvero alla tecnica adoperata.

A parte altre considerazioni e dati di fatto, a conferma di ciò credo sia sufficiente l'accennare che all'esame a fresco delle spore di una *Sarcocystis muris* o *Sarcocystis Bertrami* provenienti dall'animale ospite appena ucciso (in soluzione di cloruro di sodio 0,75 % nella quale si conserva benissimo la forma degli elementi, ovvero nel succo stesso dei muscoli) si possono — fino a un certo punto — osservare i medesimi fatti che poi nei preparati colorati appariscono nel modo più evidente. Invero, accanto alle forme a falce o a semiluna tipiche, altre se ne riscontrano più tozze, anche ovoidali; in queste ultime non di rado si vedono abbastanza chiaramente due vacuoli chiari, opposti fra di loro, verso la metà del corpo della spora e con caratteri simili a quel vacuolo che nelle spore tipiche a fresco indica la sede dell'ammasso della cromatina nucleare; anche a fresco in alcune spore si osserva che il vacuolo nucleare è come allungato e non della solita forma ovale.

(1) Le osservazioni sulla *Sarcocystis muris* del *Mus musculus* L. hanno dato risultati identici a quelli ottenuti nei parassiti del *Mus decumanus* Pall.

1

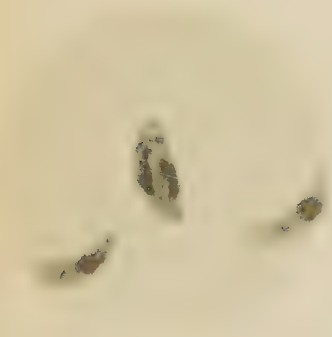
2

3

4

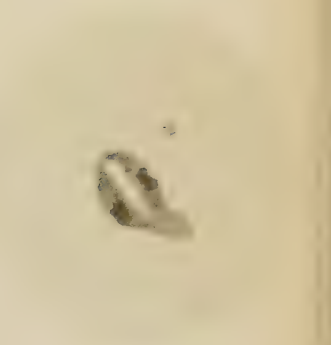
5

6



7

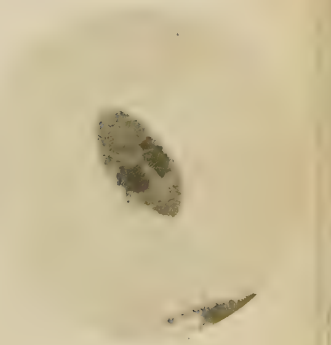
8



9

10

11



12

Malgrado le più accurate ricerche nella ricca e sparsa letteratura sui Sarcosporidi, non mi è stato possibile trovare una descrizione dei fatti che formano l'oggetto di questa Nota.

Accenni a processi di divisione delle spore si trovano nell'antico lavoro dell' Hessling (1); ma dalla sua descrizione e dalle figure (fig. 9, tav. X) si rileva chiaramente che i fatti da lui riferiti nulla hanno a che fare con quelli che io ho esposto.

Due stadî invece di quelli da me descritti sono stati forse intraveduti dal Manz fino dal 1867. Il Manz (2) riferisce di aver osservato qualche volta, ma solo nei più piccoli « otricoli di Miescher » del maiale, delle spore di forma normale in cui la « vescicola nucleare » era divisa in due porzioni da una fine linea; inoltre di aver riscontrato, come ultimo stadio della divisione, spore completamente sviluppate e di forma normale, disposte a coppie, con le faccie concave opposte fra loro e ancora riunite ad un'estremità (Tav. XX, fig. 5 *d*).

Si tratta di due osservazioni isolate, su preparati per dilacerazione in glicerina diluita, ovvero nel succo stesso dei muscoli. Si comprende come su di esse non si sia soffermata l'attenzione; infatti mentre la figura del Manz della *Sarcocystis Miescheriana* Kühn è stata con regolarità riprodotta in tutti i migliori e più diffusi trattati sui protozoi patogeni, nessuno degli autori si intrattiene sul processo che il Manz accenna, in modo però così incompleto.

Dalle mie osservazioni, mi sembra si possa concludere che nelle spore ha luogo un processo di divisione che si svolge con modalità determinate e costanti; quale sia poi lo scopo ed il significato di tale moltiplicazione, lo potranno decidere ulteriori ricerche.

SPIEGAZIONE DELLE FIGURE

(v. la tavola annessa).

Figg. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10: Spore di *Sarcocstis muris* Blanch.
Figg. 11, 12: Spore di *Sarcocystis Bertrami* Dof.

Colorazione con il metodo di Romanowsky-Giemsa.

Fotografie eseguite con l'obb. 2 mm. apocr. Zeiss apert. 1,40, oculare di proiezione 4, lunghezza camera cm. 60 circa.

Nessun ritocco è stato fatto alle fotografie.

(1) Zeitschrift f. Wiss. Zool., Bd. V, 1854, pag. 197.
(2) Arch. f. Mikr. Anat, Bd. III, pag. 349.

Microbiologia casearia. — *Ricerche sopra una grave malattia del formaggio Gorgonzola* (1). Nota preliminare del prof. Costantino Gorini, presentata dal Socio A. Menozzi.

Fra le alterazioni a cui va soggetto lo stracchino di Gorgonzola ve n'ha una molto diffusa, che cagiona gravi danni all'industria.

L'esistenza di tale malattia non trovasi segnalata in alcun trattato di caseificio, nè speciale nè generale. Io la appresi dalla bocca dei fabbricanti i quali la designano coll'espressione: *lo stracchino fa la pasta.*

Essa è caratterizzata dal fatto che lo stracchino, invece di conservarsi di consistenza soda e di color bianco fino al momento della cosidetta *erborinatura*, cioè fino alla comparsa della nota muffa (ifomicete) detta *penicillum glaucum*, va rammollendosi e ingiallendo per zone più o meno estese della sua massa, le quali non erborinano più o solo stentatamente e acquistano inoltre sapori anormali. Ne viene quindi un ragguardevole deprezzamento della merce, che può svalutarsi dal 30 al 40 %; talora intere partite di cacio sono deturpate da simil bruttura.

Stimolato dall'importanza della cosa, già da qualche anno vado studiando questa malattia allo scopo di rintracciarne la causa. Ora solamente però mi sento in grado di pronunciare un giudizio, il quale è fondato sopra l'esame microscopico e culturale di numerosi casi che appartengono a diverse partite di Gorgonzola non solo, ma altresì a diverse casere di Gorgonzola in Valsassina, vale a dire a diversi ambienti.

Sono stati decisivi sopratutto alcuni casi, che appena in questi ultimi tempi ebbi opportunità di studiare, in cui la malattia era all'inizio; imperocchè in essi mi fu possibile un'analisi comparativa fra i punti alterati e i punti ancora indenni in una medesima forma.

Dal complesso delle ricerche eseguite risultano i due fatti seguenti:

1) che all'esame microscopico la pasta ammalata si differenzia essenzialmente dalla pasta normale per la presenza abbondante nella prima di forme eumicetiche che mancano nella seconda;

2) che dette forme eumicetiche all'esame microscopico e culturale presentano i caratteri dell'*Oidium lactis.*

La costanza di questi due reperti è tale da autorizzarmi alla conclusione: che l'alterazione in parola è legata alla presenza anormale di microrganismi del genere *Oidium*, e più precisamente dell'*Oidium lactis*, entro la

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Batteriologia della Scuola Sup. di Agricoltura di Milano. Presentato all'Accademia il 5 aprile 1908.

pasta del formaggio. Naturalmente però per poter mettere fuori dubbio che questo microrganismo sia l'agente essenziale ed esclusivo della malattia, manca un terzo elemento, cioè la riproduzione artificiale della medesima mediante l'inoculazione dell'*oidium* stesso.

Mi propongo di risolvere anche questo punto, come pure di istituire indagini sulle condizioni che possono favorire lo sviluppo di questo microrganismo affine di indicare i mezzi per difendersene.

Siccome però, in conformità all'indirizzo che ho già seguìto nei miei studî sulla fabbricazione del formaggio di Grana [1], ritengo che simili questioni non convenga affrontarle nelle condizioni anormali del Laboratorio, ma debbano essere trattate nelle condizioni normali, abituali della pratica, così, in attesa di procurarmi il modo e i mezzi per raggiungere il mio intento, ho voluto comunicare il risultato delle mie ricerche preliminari a questa illustre Accademia, la quale ebbe già la bontà di accogliere altri miei lavori di microbiologia casearia.

[1] V. il lavoro da me presentato all'Accademia il 30 giugno 1907 (Rend. R. Acc. Lincei, vol. XVI, ser. 5ª, p. 296).

E. M.